த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண் — 708

அளவறி பகுப்பாய்வு

ஆசிரியர் :

V. அலெக்ஸியெவ்

ருஷ்ய மொழியிலிருந்து ஆங்கிலத்தில் மொழிபெயர்த்தவர்:

E. யுவரோவ்

தமிழாக்கம் :

தி. சக்திவேலு, எம்.ஏ.,
முதல்வர், நாடார் மகாஜன சங்கம்
எஸ். வெள்ளைச்சாமி நாடார் கல்லூரி,
நாகமலை, மதுரை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—June, 1976

T.N.T.B.S. (C.P.) No.

© Government of Tamilnadu

QUANTITATIVE ANALYSIS

V. ALEXEYEV

Translated into English from Russian Language by
E. UVAROV

Translated into Tamil by
T. SAKTIVELU

Price Rs. 15-65

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

Printed out of the Paper allotted by the Government of India.

Printed by
HALE ACHAGAM,
14, Chellappa Mudali Street,
Madras – 600 012

பதிப்புரை

அளவறி பகுப்பாய்வு என்ற இந் நூல், தமிழ் நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 708ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 743 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் 'மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்'தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

மேலாண்மை இயக்குநர்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்.

பொருளடக்கம்

		பக்கம்
1.	**தோற்றுவாய்**	**1**
1.	அளவறி பகுப்பு என்னும் துறை	1
2.	அளவறி பகுப்பாய்வு முறைகள்	4
3.	பகுப்பாய்வுத் தராசு	10
4.	தராசின், உணர்வு நுட்பம், நிலைப்பாடு, துல்லியம், திட்பம் முதலியன	19
5.	பகுப்பாய்வுத் தராசைக் கையாளுவதற்குரிய விதிகள்	23
6.	எடை காணல்	25
7.	தணித்த தராசும் அதன் பயன்களும்	32
8.	ஒன்றுக்கொன்று மாறுபட்ட நீளமுடைய புஜங்களினால் உண்டாகும் பிழையை அகற்றல், வெற்றிடத்தில் ஒரு பொருளின் உண்மையான எடையைக் கணக்கிடல்	36
9.	படிக்கற்களை எடைத்திருத்தம் செய்தல்	41
10.	அளவறி பகுப்பாய்வு சோதனைச்சாலை வேலைகளைப் பற்றிப் பொதுவான சில வாதங்கள்	44
11.	பகுப்பாய்வுக்குப் பொருள்களைத் தயார் செய்தல்	48
12.	சோதனைச்சாலைக் கலங்களும் அவற்றைப் பகுப்பாய்வுக்குத் தயார் செய்தலும்	51
13.	அளவறி பகுப்பாய்வு முறைகளில் காணும் பிழைகள்	56
14.	பகுப்பாய்வு முடிவுகளை ஆராய்தல்	64
15.	அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் கணக்கிடும் முறை	71
	வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (ஒன்று முதல் பதினைந்து பிரிவுகள் வரை)	77
2.	**எடையறி பகுப்பாய்வு**	**82**
16.	எடையறி பகுப்பாய்வின் தத்துவங்கள்	82
17.	வீழ்படிவாக்க வேண்டிய தேவைகள் — வீழ்படிவாக்கியைத் தேர்ந்தெடுத்தல்	83
18.	வீழ்படிவாக்கியின் அளவு	89

		பக்கம்
19.	தேவைக்கு அதிகமாக வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்ப்பதால் முழுவதுமாக வீழ்படிவாதலில் உண்டாகும் விளைவுகள் ...	94
20.	உப்பு விளைவு ...	98
21.	வீழ்படிதல் முற்றுப்பெற வெப்பநிலையில் வினைபலன் ...	107
22.	விழ்படிதல் முற்றுப்பெற ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வால் விளைபலன் ...	109
23.	வீழ்படிதல் முற்றுப்பெற, அணுவுச் சேர்மம் உண்டாவதால் ஏற்படும் விளைவு—மறைத்து விடுதல்	121
24.	படிக உருவற்றதும், படிக உருவுள்ளதுமான வீழ்படிவுகள் ...	126
25.	படிக வடிவுள்ள வீழ்படிவுகள் உருவாதலுக்கு ஏற்ற சூழ்நிலைகள் ...	130
26.	படிக வடிவற்ற வீழ்படிவுகள் உருவாவதற்குள்ள சூழ்நிலைகள் ...	135
27.	சக வீழ்படிதல் ...	138
28.	சக வீழ்படிதலைக் குறைத்தல் ...	154
29.	வடிகட்டுதல் ...	157
30.	வீழ்படிவுகளைக் கழுவுதல் ...	162
31.	வீழ்படிவுகளை உலர்த்தலும் சுடுதலும் ...	168
32.	எடையறி பகுப்பாய்வு முடிவுகளைக் கணக்கிடுதல்	174
33.	மாதிரி எடுத்தல் ...	178
34.	கரைத்தல்: உருக்குதல் ...	181
35.	அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் அயனிகளைப் பிரித்தல்	185
	வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (16ஆவது பிரிவில் 35ஆவது பிரிவு வரை) ...	205
3.	**எடையறி அளவீடுகளில் எடுத்துக்காட்டுகள் ...**	**214**
36.	பேரியம் குளோரைடிலுள்ள படிகநீரை அளவிடல்	214
37.	உறிஞ்சப்பட்ட நீரின் அளவீடு ...	218
38.	பேரியம் குளோரைடில் உள்ள பேரியத்தை அளவிடுதல் ...	220
39.	சல்ஃப்பூரிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள சல்ஃபேட்டை அளவிடல் ...	227

பக்கம்

40. பேரியம் குளோரைடில் உள்ள குளோரினை அளவிடல் ... 228
41. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலில் உள்ள அயர்னை அளவீடு செய்தல் ... 233
42. படிக்காரத்தில் உள்ள அலுமினியத்தை அளவிடல் 236
43. கால்ஸியம் கார்பனேட்டில் கால்ஸியத்தை அளவிடல் ... 240
44. கால்ஸியம் கார்பனேட்டில் உள்ள CO_2ஐ அள 244
45. விடல் மக்னீஸியம் சல்ஃபேட்டிலிருந்து மக்னீஷியத்தை அளவிடல் ... 248
46. சோடியம் ஃபாஸ்பேட்டில் உள்ள ஃபாஸ்பேட்டை அளவிடல் ... 254
47. கால்ஸியம், மக்னீசியம் ஆகிய இரண்டும் ஒன்றாக இருக்கும் பொழுது அவற்றை அளவிடல் ... 255
48. எஃகில் உள்ள நிக்கலை அளவிடல் ... 258

வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (36ஆவது பிரிவிலிருந்து, 48ஆவது பிரிவுவரை) ... 262

4. பருமனறி பகுப்பாய்வு ... 267

49. பருமனறி பகுப்பாய்வின் தத்துவம் 267
50. பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் பயன்படும் வினைகளின் தேவைகள் ... 269
51. பருமனறி முறைகளை வகைப்படுத்துதல் ... 273
52. பருமனை அளந்தறிதல் ... 275
53. அளவுப் பாத்திரங்களை அளவுத் திருத்தம் செய்தல் 284
54. அளவறி கரைசல்களைத் தயாரித்தல் ... 290
55. கரைசல்களின் நார்மாலிட்டி-கிராம் சமான எடை 295
56. தரம் பார்க்கும் அளவீடுகளில் முடிவுகளைக் கணக்கிடல் ... 303
57. கரைசல்களைத் தயாரிப்பதற்கும் விளாவுவதற்கும் பயன்படும் கணக்கீடுகள் ... 311

வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (49ஆவது பிரிவு முதல் 57ஆவது பிரிவு வரை) ... 318

5. நடுநிலையாக்கல் முறை ... 326

58. நடுநிலையாக்கல் முறையின் தத்துவம் ... 326

பக்கம்

59. நடுநிலையாக்கல் முறையில் பயன்படும் நிலை காட்டிகள் ... 332
60. நிலைகாட்டிகளின் கொள்கை ... 334
61. நிலைகாட்டி எல்லை ... 343
62. தரம் பார்த்தல் வரைகோடுகள்—எளிதில் மின்பகு அமிலமும் காரமும் கொண்டு தரம் பார்த்தல் (அல்லது எதிர் எதிர்மாறாக) ... 352
63. எளிதில் மின்பகா அமிலத்துடன் எளிதில் மின்பகு காரத்தைக் கொண்டு தரம் பார்த்தல் (அல்லது எதிர் எதிராக) ... 359
64. எளிதில் மின்பகாக் காரங்களைக் கொண்டு எளிதில் மின்பகு அமிலங்களைத் தரம் பார்த்தல் (அல்லது எதிர் மாறாக) ... 370
65. எளிதில் மின்பகா அமிலத்தைக் கொண்டு எளிதில் மின்பகா காரத்தைத் தரம் பார்த்தல் (அல்லது எதிர் எதிராக) ... 373
66. தாங்கல் வினை ... 377
67. தரம் பார்த்தலில் நிலைகாட்டியின் பிழை ... 381
68. ஈர் உப்பு, பல உப்பு மூலத்திறனுடைய அமிலங்களைத் தரம் பார்த்தல் ... 389
69. உப்புக் கரைசல்களைத் தரம் பார்த்தல் ... 397
70. பலவகைக் காரணிகளால் நிலைகாட்டிகளின் அளவெல்லைகளில் உண்டாகும் மாற்றங்கள் ... 403

வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (58ஆவது பிரிவு முதல் 70ஆவது பிரிவு வரை) ... 410

6. நடுநிலையாக்கல் முறையால் அளவிடுதலுக்கு எடுத்துக் காட்டுகள் ... 416

71. அளவறி HCl கரைசல் தயாரித்தல் ... 416
72. ஒரு கரைசலிலுள்ள காரத்தின் அளவைக் கணக்கிடல் ... 422
73. ஒரே கரைசலிலுள்ள NaOH மற்றும் Na_2CO_3 ஆகியவற்றை அளவிடல் ... 423
74. வந்நீரின் தன்மையை அளந்தறிதல் ... 427
75. அளவறி NaOH கரைசலைத் தயாரித்தல் ... 431
76. அமிலங்களை அளவிடல் ... 435

77. அமோனிய உப்புகளிலுள்ள அமோனியாவை அளவிடல். ... 436

விஞக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (71ஆவது பிரிவு முதல் 77ஆவது பிரிவு வரை) ... 440

7. ஆக்ஸிஜனேற்ற - ஆக்ஸிஜனிறக்க முறைகள் - ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவியல் ... 445

78. ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களும் வினையின் திசையும் ... 445
79. அடர்வு நிலைகள் மற்றும் ஊடகங்களின் வினைகளால் உண்டாகும் செயல் விளைவு ... 454
80. ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளின் சமநிலை மாறிலிகள் ... 460
81. ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஒடுக்கத் தரம் பார்க்கும் வரை கோடுகள் ... 465
82. ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஒடுக்க முறைகளில் பயன்படும் நிலைகாட்டிகள் ... 472
83. ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஒடுக்க வினைகளின் வேகம் ... 478
84. ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஒடுக்கத் தரம் பார்க்கும் வினைகளில் பக்க வினைகள் ... 485

விஞக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (78ஆவது பிரிவு முதல் 84ஆவது பிரிவுவரை) ... 489

85. பெர்மாங்கனேட்டு தரம் பார்த்தல் முறைகள் ... 493
86. அளவறி பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலைத் தயாரித்தலும் சேமித்து வைத்தலும் ... 495
87. பர்மாங்கனேட்டு கரைசலை அளவறிதல் ... 497
88. ஃபெர்ரஸ் அயர்ன், ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு நைட்ரேட்டுகள் ஆகியவற்றை அளவிடல் ... 499
89. ஃபெர்ரிக் குளோரைடுக் கரைசலில் இரும்பை அளவிடல் ... 501
90. பொட்டாஸியம் டைக்ரோமேட்டுக் கரைசலிலுள்ள குரோமியத்தை அளவிடல் ... 505
91. கால்ஸியம் கார்பனேட்டிலுள்ள கால்ஸியத்தை அளவிடல் ... 509

பக்கம்

92. எஃகில் அல்லது வார்ப்பிரும்பில் உள்ள மாங்கனீஸை அளவிடல் ... 512
93. டைக்ரோமேட்டுத் தரம் பார்த்தல் முறையின் பொதுவான விதிகள் ... 515
94. ஒரு தாதுவிலுள்ள இரும்பை அளவிடல் ... 520
95. அயோடின் அளவிடு முறைகள் ... 522
96. அளவறி கரைசல்களைத் தயாரித்தல் ... 530
97. சோடியம் தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலை அளவறிதல் ... 535
98. சலவை உப்பிலுள்ள கிளர்வுற்ற குளோரினை அளவிடல் ... 538
99. காப்பர் சல்ஃபேட்டிலுள்ள காப்பரை அளவிடல் 540
100. சோடியம் ஆர்சனேட்டுக் கரைசலில் உள்ள ஆர்சனிக்கை அளவிடல் ... 542
101. சோடியம் சல்ஃபைட்டை அளவிடல் ... 544
102. புரோமின் அளவிடு முறைகள் ... 546
103. பேதி உப்பிலுள்ள ஆன்டிமொனியை அளவிடல் 548
104. மக்னீஸிய உப்பிலுள்ள மக்னீஸியத்தை அளவிடல் 549

வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (85ஆவது பிரிவு முதல் 104ஆவது பிரிவு வரை) ... 553

8. வீழ்படிவாக்கல் மற்றும் அணைவு உண்டாக்கல் முறைகள் ... 561

105. பொது விதிகள் ... 561
106. வீழ்படிவாகும் முறையில் தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகள் ... 563
107. சமான நிலையைக் காணும் முறைகள் ... 568
108. தரம் பார்த்தலில் பரப்புக் கவர்ச்சி விளைவுகள் பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைகாட்டிகள் ... 574
109. மோர் முறையில் சில்வர் நைட்ரேட்டை அளவறிதல் ... 580
110. அமோனியம் தயோசயனேட்டைக் கரைசலை அளவறிதல் ... 583
111. தயோசயனேட்டு கொண்டு ஹேலைடுகளை அளவிடுதல் ... 58[illegible]

பக்கம்

112. பரப்புக் கவர் நிலைகாட்டிகள் உடனிருக்க $AgNO_3$ உடன் தரம் பார்த்து ஹேலைடுகளை அளவிடல் ... 586

113. குளோரைடுகளை மர்க்குரி உப்புக் கரைசல் கொண்டு அளவிடல் ... 587

114. மர்க்குரி உப்புகளைக்கொண்டு குளோரைடுகளை அளவிடல் ... 590

115. பொட்டாஸியம் ஃபெர்ரோஸயனைடு கொண்டு ஸின்கை வீழ்படிவாக்கி அளவிடல் ... 591

116. நீரின் மொத்த வன்மைத் தன்மையை அணைவுச் சேர்மம் கொண்டு அளவிடல் ... 594

வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (105ஆவது பிரிவு முதல் 116ஆவது பிரிவு வரை) ... 599

9. நிற அளவியல் ... 603

117. இம் முறையின் தத்துவம் ... 603

118. கரைசல்கள் ஒளி உட்கவர்தலைத் தீர்மானிக்கும் விதிகள் ... 609

119. லாம்பர்ட் – பீர் விதியைப் பயன்படுத்துவதற்குள்ள கட்டுப்பாடுகள் — ஊடக pH மதிப்பின் செல்வாக்கு ... 613

120. கரைசல்களின் நிறத்தின்மேல், வகை வேறுபட்ட அல்லது அயலான அயனிகளின் செல்வாக்கு .. 616

121. நிறங்களை ஒத்திட்டுப் பார்க்கும் முறைகள் ... 621

122. நிற ஒப்பீடு செய்யும் கருவிகள் ... 629

123. ஒளி நிற அளவியல் ... 633

124. காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலிலுள்ள காப்பரை அளவிடல் ... 637

125. டைட்டேனியம் ஸல்ஃபேட்டுக் கரைசலிலுள்ள டைட்டேனியத்தை அளவிடல் ... 640

126. இரும்பு உப்புக் கரைசலிலுள்ள இரும்பை அளவிடல் ... 642

127. $[H^+]$ அயனியின் அடர்வை அளவிடல் ... 648

வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (117ஆவது பிரிவு முதல் 127ஆவது பிரிவு வரை) ... 657

பக்கம்

10. மின்வேதியியல் பகுப்பாய்வு முறைகள் ... 661

128. மின் எடையறி பகுப்பாய்வு முறையின் பொதுவான தத்துவங்கள் ... 661

129. மின்பகுப்பு நடைபெறும் பொழுது உண்டாகும் வேதி வினைகள் ... 663

130. மின்பகுப்பு விதிகள் ... 666

131. பிரிகை அழுத்தம் ... 669

132. உலோகங்களை மின்பகுப்பால் பிரித்தல் ... 677

133. கரைசலின் pH மதிப்பின் விளைவுகள் ... 679

134. மின்பகுப்பில் மின் அடர்த்தியின் முக்கியத்துவம்; முடுக்கிவிடப்பட்ட மின்பகுப்பு ... 682

135. காப்பர் சல்ஃபேட்டிலுள்ள காப்பரை அளவிடல் 687

136. கரைசலிலுள்ள காப்பரையும் நிக்கலையும் பிரித்தெடுத்து அளவிடல் ... 693

137. மெர்க்குரி எதிர் மின்முனையில் அயனிகளைப் பிரித்தல்; எஃகில் உள்ள டைட்டேனியத்தை அளவிடல் ... 696

138. உட்புற மின்பகுப்பு ... 699

139. முனைவாக்கப் பதிவு கருவிகொண்டு பகுப்பாய்வு செய்யும் முறையின் தத்துவம் ... 704

வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும் (128ஆவது பிரிவு முதல் 139ஆவது பிரிவு வரை) ... 712

I. அணு எடை எண்கள் ... 716

II. சில வலிவு குறைந்த மின்பகு பொருள்களின் பிரிகை மாறிலிகளும் வலிவு அடுக்குக் குறிகளும் (p*K*) ... 719

III. சாதாரண வெப்பநிலையில் சில அரிதிற்கரையும் மின்பகு பொருள்களின் கரைதிறன்களும் கரைதிறன் பெருக்கங்களும் ... 721

IV. சில அணைவுகளின் நிலையில்லாமை மாறிலிகள் 723

V. கரைசல்களின் அடர்த்தி ... 724

MADRAS

பக்கம

VI. நியம ஆக்ஸிஜினேற்ற ஒடுக்க மின்னழுத்தங்கள் ... 726

VII. pH அளவீட்டுக்குப் பயன்படும் தாங்கல் கலவைகள் ... 727

VIII. உறுதியான நம்பிக்கை என்னும் α-ன் பற்பல மதிப்புக்குரிய $t\alpha$-ன் மதிப்புகளும் அளவீடுகளின் பற்பல எண்களும் (n) ... 728

கலைச்சொற்கள் ... 729

பெயர்க் குறிப்பகராதி ... 743

பொருட் குறிப்பகராதி ... 743

பதிப்பாசிரியர் குறிப்பு

இந் நூலின் ஆசிரியர் பெயர் விலாடிமிர் நிக்கோலாயவிச் அலெக்ஸியெவ் ஆகும். அவர், 1888ஆம் ஆண்டு பிறந்து 1958ஆம் ஆண்டு இறந்தார்.

அவர், 1915ஆம் ஆண்டில் பகுப்பாய்வு வேதியியல் துறையில் செய்முறை, அறிமுறை ஆசிரியராக வேலை செய்யத் தொடங்கினார். அவருடைய நெடுநாளைய ஆசிரிய வேலையில் பல்கலைக் கழகங்களுக்கும், தொழில்துறை கல்லூரிகளுக்குமான வேதியியல் பகுப்பாய்வுப் பாடநூல்கள் பல எழுதினார். அளவறி பகுப்பாய்வு நூலைத்தவிர, பண்பறி பகுப்பாய்வு, சிற்றளவு வேதியியல் பண்பறி பகுப்பாய்வுப் பயிற்சி நூல், வேதியியல் பகுப்பாய்வுப் பயிற்சி நூல் என்பன மிகவும் சிறப்பான நூல்களாகும்.

இந் நூல்கள் ஒவ்வொன்றிலும் விஞ்ஞான முறையில் கண்டு பிடித்த உண்மைகளைக் கொடுத்திருக்கிறார். புதிய பகுப்பாய்வு முறைகளை அநேக இடங்களில் தானே ஆய்வு செய்து சரிபார்த்து இந் நூல்களில் கொடுத்துள்ளார்.

பகுப்பாய்வு வேதியியல் ஆசிரியர்களும் மாணவர்களும் அலெக்ஸியெவ் அவர்களின் நூல்களைப் பெரிதும் மதித்துப் போற்றுகிறார்கள். பகுப்பாய்வு வேதியியலின் அறிமுறை, செய்முறை ஆகியவற்றின் அடிப்படை நுணுக்கங்களை எளிய சொற்களில் தெளிவாகவும் வாதப் பொருத்தமாகவும் எழுதுவதில் வல்லுநர் என எப்பொழுதும் பிரசித்தமானவர் ஆவர். ஆயிரக் கணக்கான மாணவர்கள் அலெக்ஸியெவின் நூல்களைப் பயன் படுத்தினார்கள், இப்பொழுதும் பயன்படுத்திக் கொண்டிருக்கிறார்கள். ஏராளமான பகுப்பாய்வு வேதியியல் வல்லுநர்கள் அவர்களின் செய்முறை வேலைக்கு இந் நூல்களைப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

இவ்வாசிரியரின் பண்பறி பகுப்பாய்வு நூல், சிற்றளவு வேதியியல் பண்பறி பகுப்பாய்வுப் பயிற்சி நூல் ஆகியவற்றிற்கு இந் நூல் ஒரு தொடர்நூலாக அமைந்துள்ளது. ஆகையால், பல அறிமுறை விளக்கங்கள் இங்கு விவரிக்கப்படாமல், மேற்சொன்ன நூல்களிலுள்ள அளவறி பகுப்பாய்வுப் பயிற்சிப் பிரிவில் இவை நன்கு விரிவாக விளக்கப்பட்டுள்ளன. அவ்வாறான எடுத்துக் காட்டுகளில், பொருத்தமான தத்துவங்களையும் முடிவுகளையும்

மட்டும் சுருக்கமாகக் காட்டி, பண்பறி பகுப்பாய்வுப் பாட நூலில் மேற்கோள் காட்டப்பட்டுள்ளது.

வினைத்திறன் (கிளர்ச்சி), உப்பு விளைவு மற்றும் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் ஆகியவற்றின் அறிமுறைத் தத்துவங்களின் விவாதங்களுக்கு மட்டும் விதிவிலக்களிக்கப்பட்டுள்ளது. மாணவர்களுக்கு இப் பிரிவுகள் கடினமாகவுள்ளதாலும், பொதுவாக இப் பிரிவுகளை அளவறி பகுப்பாய்வுப் பயிற்சிப் பிரிவுகளில்தான் எழுதுவது வழக்கமாதலாலும் இங்குக் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

மாணவர்கள் எளிதில் புரிந்துகொள்ளும் விதத்தில் அறிமுறை விதிகளைப் பண்பறி பகுப்பாய்வுப் பாடநூல்களில் கொடுத்துள்ளதைப்போல, அறிமுறை மற்றும் செய்முறைப் பகுப்பாய்வு விதிகளை ஒன்றுக்கொன்று தொடர்புகொள்ள வைப்பதுதான் ஆசிரியரின் குறிக்கோளாகும்.

பௌதிக வேதியியல் பகுப்பாய்வு முறைகளும் அளவறி பகுப்பாய்வுப் பயிற்சிப் பிரிவில் அவற்றின் இடமும் ஒரு சிக்கலான பிரச்சினையாகும். இந் நூலில் அவ்வாறான இரண்டு முறைகள்தான் விவரிக்கப்பட்டுள்ளன. அவையாவன: நிற அளவியல் (நேர் பார்வை) மின் எடையறி பகுப்பாய்வு முறை, மின்கடத்துத் திறமுறை, மின்னழுத்த முறை, முனைவாக்கப் பதிவுமுறை மற்றும் ஒளி நிற அளவியல் முறை ஆகியவை விரிவாக விவரிக்கப்படாமலும், அளவீடுகளுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளைக் காட்டாமலும் சுருக்கமாகக் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

1. தோற்றுவாய்

1. அளவறி பகுப்பு என்னும் துறை (The subject of quantitative analysis)

பகுப்பாய்வு வேதியியல் இரு பாகங்களாகப் பிரிக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஒன்று, பண்பறி பகுப்பு முறை, இரண்டு அளவறி பகுப்பு முறை. ஒரு பொருளில் என்னென்ன தனிமங்கள் அல்லது அயனிகள் உள்ளன என்று பண்பறி முறை வழியாகக் காணலாம். அளவறி முறையின் நோக்கம், ஒரு பொருளில் உள்ள தனிமங்கள் அல்லது சேர்மங்கள் ஆகியவற்றின் சரியான அளவைக் கண்டறிவதாகும்.

பகுப்பு முறையில் கண்ட முடிவுகளைச் சாதாரணமாகச் சதவீதங்களில் கொடுப்பது வழக்கம். எடுத்துக்காட்டாக, கால்ஷியம் கார்பொனேட்டைப் பகுத்தறிய முற்படும் பொழுது அதிலுள்ள கால்ஷியம், கார்பன் மற்றும் ஆக்சிஜன் ஆகிய தனிமங்களின் சதவீதத்தைத்தான் குறிப்பிடுகிறோம். ஆயினும், கால்ஷியம் கார்பொனேட் என்னும் சேர்மம், கால்ஷியம் ஆக்சைடு மற்றும் கார்பன்டை ஆக்சைடு ஆகிய இரு பொருள்களின் சேர்க்கையெனக் கொள்ளலாமாகையால் இவ்வுப்பின் இயைபு, கால்ஷியம் ஆக்சைடு மற்றும் கார்பன்டை ஆக்சைடு ஆகியவற்றின் சதவீதத்திலும் பெரிதும் குறிப்பிடப்படுகிறது.

சில வேளைகளில் மாதிரிக்கு எடுத்துக்கொண்ட பொருளில் உள்ள தனிமங்கள் அல்லது அவற்றின் ஆக்சைடுகள் ஆகியவற்றின் மொத்த அளவுமட்டும் தெரிந்தால் போதாது. இத் தனிமங்கள் எவ்வகையான சேர்மங்களாக மாறியிருக்கின்றன எனவும் தெரியவேண்டும். மேலும் இச்சேர்மங்கள் ஒன்றுக்கொன்று எந்த விகிதத்தில் இருக்கின்றன என்றும் தெரியவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, கார்பன் என்னும் தனிமம் ஃபெர்ரஸ் உலோகக் கலவைகளில் கிராபைட் கரியாகவும், கூட்டுச் சேர்ந்த நிலையில்

கார்பைடு சேர்மங்களாகவும் இருக்கிறது. உலோகக் கலவையின் குணங்கள், கார்பன் அணு எவ்வகையில் அமைந்திருக்கிறது என்பதைப் பொறுத்திருக்கின்றன. ஆகவே, உலோகக் கலவையிலுள்ள கார்பனின் மொத்த அளவைக் கணக்கிடுவதுடன் தனித்த நிலையில் எவ்வளவு, கூட்டு நிலையில் எவ்வளவு எனவும் தெரிய வேண்டியது அவசியமாகிறது. இதேபோன்று, களிமண், பாக்சைட் (bauxite) போன்ற பொருள்களைப் பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 போன்ற ஆக்சைடுகள், வேதிப் பிணைப்பினால் பிணைந்த நீர் ஆகியவற்றின் மொத்த அளவுகளை அறிய வேண்டுவதுடன், சிலிகான் டைஆக்சைடில் எவ்வளவு பாகம் குவார்ட்ஸ் (quartz) என்னும் கல்லாக அமைந்திருக்கிறது என்றும், எவ்வளவு பாகம் மற்ற வகையான சிலிக்கேட்டுச் சேர்மங்களாக அமைந்திருக்கிறது என்றும் தெரியவேண்டும். கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் பொருளில், உள்ள சேர்மங்களின் தனித்தனியான அளவை அறிவதற்குப் பெயர் நிலைமைப் பகுப்பு (phase analysis) என்பதாகும். நிலைமைப் பகுப்பு செய்யும்பொழுது, ஒரு தனிமத்தைக் கொண்ட ஒரு சேர்மத்தை, அதே தனிமத்தைக் கொண்ட பிற சேர்மங்களிலிருந்து முதலில் பிரித்து எடுக்க வேண்டும். பிறகு அச் சேர்மத்தைப் பகுத்து அதன் தன்மையை அறியவேண்டும். (எடுத்துக்காட்டாக, கரைப்பான்களில் இச் சேர்மங்கள் கரையும் திறன்களையும், அல்லது வேறு பல பௌதிக குணங்களையும் பயன்படுத்தி, ஒரே பொருளிலுள்ள பல சேர்மங்களைப் பிரிக்கலாம்).

அளவறி முறை உள்ளிட்ட பகுப்பாய்வு வேதியியல் விஞ்ஞானத்துக்கும் தொழில் முறைகளுக்கும் பெரிதும் பயன்படும் முறையாகும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு பெயர் தெரியாத பொருளின் வேதியியல் வாய்பாட்டைப் பகுப்பு முறையால் கண்டறிந்த அதிலுள்ள உருப்புகளின் சதவீதத்தைக் கொண்டு எழுதிவிடலாம். பரிசோதனை வகைகளில், வேதியியல் பகுப்பு முறை ஒரு முக்கியமான முறையாகும். வேதியியல் தொடர்பு கொண்ட பல விஞ்ஞானப் பகுதிகளுக்கு இம் முறை அதிக அளவில் பயன்படுகின்றது. எடுத்துக்காட்டாக, இம் முறை கனிமவியல் (mineralogy), புவியியல் (geology), உடற்கூற்றியல் (Physiology), நுண் உயிரியல் (micro biology) மற்றும் மருத்துவத்துறை, விவசாயத்துறை, பொறியியல் துறை ஆகியவற்றிலும் பயன்படுகின்றது. தொழிற் சாலைகளிலும் இம்முறை இன்றியமையாததாகும். தொழிற்சாலை உற்பத்தியில் ஈடுபட்டிருக்கும் விஞ்ஞானிகள், அங்கு உற்பத்தியாகும் பொருள்களின் பண்பு, அளவு ஆகியவற்றை அவ்வப்பொழுது தெரிந்திருக்க

வேண்டியது அத்தியாவசியமாகும். எடுத்துக்காட்டாக, வார்ப்பு இரும்பு அல்லது கண்ணாடி செய்யும் தொழிற்சாலையில், உலையில் அடிக்கடி நிரப்பும் பொருளின் இயைபு தெரியாமல் எப்படி செயல்படமுடியும்? பதனிடும் பொருளில் உள்ள பல கூறுகளையும் பற்றித் தெரிந்திருந்தால்தான் நல்ல முறையில் தோல் பதனிடலாம். இவ்வாறு பல எடுத்துக்காட்டுகளை விவரிக்கலாம்.

தற்காலத்தில், தொழிற்சாலைகளில், உற்பத்திக்கு எடுத்துக் கொள்ளும் பொருளாயிருப்பினும், முடிவடைந்து வெளியே அனுப்பும் பொருளாயிருப்பினும், அவற்றின் பகுப்புக் குறிப்புகளை முதலில் தெரிந்துகொள்ளாமல் வெளியே அனுப்ப அனுமதிப்பதில்லை. இப்படிச் செய்தால்தான் அப் பொருள்கள் பலதரப்பட்ட வேலைகளுக்குத் தகுந்த தரமுள்ளவையாகவும், பொருத்தமுள்ளவையாகவும் கருதப்படும். இப் பகுப்பு முறை முடிவுகள், தொழிற்சாலை உற்பத்தியில் பல நிலைகளில் கணக்கிட்டுக் காண வேண்டிய சோதனை முறை முடிவுகளை அடைய வழி செய்கிறது. மேலும், பொருள்களின் விலைகளை நிர்ணயிப்பதற்கும் இம் முடிவுகள் தேவைப்படுகின்றன.

இடைநிலைப் பொருள்களின் பகுப்பாய்வு மிகவும் முக்கியமாகும். இம் முடிவைப் பயன்படுத்தி, தொழில்சாலை விஞ்ஞானி, கச்சாப் பொருள்களை எவ்வளவு சிக்கனமாகப் பயன்படுத்த முடியுமோ அவ்வளவு சிக்கனமாகப் பயன்படுத்துவார். மேலும் பயனற்ற முறையில் வீணாகாமல், பொருள்களின் உற்பத்தியை எவ்வளவு பெருக்க முடியுமோ அவ்வளவு பெருக்குவார். மற்றும் உற்பத்தியின் நடுவில் எந்தவிதச் சிக்கலும் நிகழாமல் பார்த்துக் கொள்ள இம் முடிவுகள் உதவும்.

தொழிற்சாலைகளில் உற்பத்தியாகும் பொருள்களின் பகுப்பாய்வைத் தெரிந்திருக்க வேண்டியது எவ்வளவு முக்கியமென்று தெளிவாகத் தெரிகின்றது. ஆகவே, ஒவ்வொரு தொழிற்சாலையிலும், உற்பத்தியாகும் பொருளைப் பகுப்பாய்வு செய்யும் சோதனைச்சாலை ஒரு முக்கியமான அங்கமாக அமைந்திருப்பதில் ஆச்சரியமில்லை. கொடுத்திருக்கும் பொருளை அளவறி முறைகளுக்குட்படுத்து முன் அதன் பண்பறி முறை முடிவுகளைப் பிசகில்லாமல் தெரிந்திருப்பது அவசியமாகும். ஒரு பொருளில், ஒரு தனிமம் இருப்பது நமக்கு உறுதியாகத் தெரிந்திருந்த போதிலும், அப் பொருளைப் பண்பறி முறையில் பகுப்பாய்வு செய்வது தவிர்க்கமுடியாததாகும். ஏனெனில், அப் பொருளின் பண்பறி முறையில் கண்ட 'இயைபைப் பயன்படுத்தித்தான் அளவறி முறையில் சரியான வழியைக் காணமுடியும்.

நடைமுறையில், பகுப்பாய்வு செய்யும் விஞ்ஞானியின் சிக்கல்கள் வெகுவாகக் குறைந்து விடுகின்றன. ஏனெனில் கனிமங்கள், உலோகக் கலவைகள், செயற்கை உரங்கள் ஆகியவற்றின் பண்பறி இயைபுகள் எல்லோருக்கும் நன்கு தெரிந்தவையாகும். தனித்தனி தனிமங்களின் அளவுகளும் தோராயமாகத் தெரிந்திருக்கின்றன. ஆகவே, இம்மாதிரியான பொருள்களுக்கு, முதலில் பண்பறி பகுப்பு ஆய்வு செய்வது அனுவசியமாகிறது. மேலும் அவற்றின் அளவறி முறைகளும் எளிதாகிவிடுகின்றன.

2. அளவறி பகுப்பாய்வு முறைகள் (Methods of quantitative analysis)

பண்பறி முறைகளில் பயன்படுத்தப்படும், அயனி மாற்றங்கள்தான் அளவறி முறைகளிலும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, குளோரினை (அதாவது குளோரைடு அயனி) சில்வர் அயனியுடன் வீழ்படிவு (precipitation) செய்து அளவறி முறையில் கணக்கிடப்படுகிறது. அச் சமன்பாட்டைக் கீழே காணலாம்.

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl$$

இந்த வினையை ஆதாரமாக வைத்து, குளோரினின் அளவைப் பல வழிகளில் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, வீழ்படிவடைந்த சில்வர் குளோரைடை வடிகட்டி எடுத்து, நன்றாகக் கழுவி, சூடு செய்து, நீர்முழுவதையும் போக்கிவிட்டு, துல்லியமாக எடை போடவேண்டும். சில்வர் குளோரைடு வாய்பாட்டிலிருந்தும் அதன் எடையிலிருந்தும் குளோரினின் அளவைக் கணக்கிட்டு விடலாம். இதற்கு ஓர் உதாரணத்தைப் பார்ப்போம்.

0·0536 கிராம் சோடியம் குளோரைடைப் பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுது, சில்வர் அயனியுடன், 0·129 கிராம் எடை சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவாகியது. ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை (அதாவது 143·3 கிராம்) AgCl-ல் ஒரு கிராம் அணு எடை (அதாவது 35·45 கிராம்) Cl இருப்பதால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது:

143·3 கிராம் AgCl ல் 35·45 கிராம் குளோரின் இருக்கிறது.
0·1290 ,, ,, x ,, ,,

$$\text{அப்படியானால் } x = \frac{0{\cdot}129 \times 35{\cdot}46}{143{\cdot}3} = 0{\cdot}03193 \text{ கிராம் Cl}$$

குளோரின் முழுவதும் பகுப்பாய்வுக்கு நிறுத்து எடுத்துக்கொண்ட சோடியம் குளோரைடில் உள்ளதாகையால், குளோரினின் சதவீத அளவு பின்வருமாறு தரப்படுகின்றது.

0·0536 கிராம் NaCl-ல் உள்ள குளோரின் அளவு 0·03193 கி.
100 கி. ,, ,, $=y$ கிராம்

$$\text{ஆகவே } y = \frac{0{\cdot}03193 \times 100}{0{\cdot}0536} = 59{\cdot}6\%$$

இம் முறைக்குப் பெயர்தான் எடையறி பகுப்பாய்வு முறை (gravimetric analysis) என்பது. ஏனெனில் இங்கு வினை விளை பொருளின் எடையிலிருந்து, அதிலுள்ள ஒரு தனிமத்தின் எடை கணக்கிடப்படுகின்றது.

சாதாரண உப்பிலுள்ள குளோரினை வேறொரு வழியிலும் கணக்கிடலாம் (அதாவது, தரம் பார்த்தல் முறை–titration). குளோரின் அயனிகள் முழுவதையும் வீழ்படிவு செய்வதற்குத் தேவையான அடர்வு துல்லியமாகத்தெரிந்தசில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலின் பருமன் அளந்தறியப்படுகிறது. வினைபடு கரைசலின் பருமன், அடர்வு ஆகிய இரு கணியங்களையும் கொண்டு எடுத்துக் கொண்ட பொருளிலுள்ள குளோரின் அளவைக் கணக்கிட்டு விடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, சோதனைக்கு எடுத்துக்கொண்ட ஒரு கரைச்லில் உள்ள குளோரின் முழுவதையும் வீழ்படிவு செய்வ தற்கு ஒரு கன செ. மீ. பருமனில் 0·0085 கி. சில்வர் நைட்ரேட்டு உப்பு வீதத்திலுள்ள 18 க.செ. பருமன் கரைசல் தேவைப்படுவ தாகக் கொள்வோம். இங்குத் தேவைப்படும் சில்வர் நைட் ரேட்டின் மொத்த அளவு 18·00×0·0085 அதாவது 0·1530 கிராம் ஆகும். வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்ட லாம்.

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$$

ஒரு கிராம் அணு எடை அதாவது (35·46 கி.) குளோரினை வீழ் படிவு செய்வதற்கு ஒரு மூலக்கூறெடை (169·9 கி.) சில்வர் நைட்ரேட்டு தேவைப்படுவது இச் சமன்பாட்டிலிருந்து தெரி கிறது. ஆகவே, கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

35·46 கி. குளோரின் வீழ்படிவு செய்ய 169·9 கி. $AgNO_3$ தேவை
x கி. ,, ,, 0·1530 ,, ,,

$$\text{ஆகவே } x = \frac{0{\cdot}153 \times 35{\cdot}46}{169{\cdot}9} = 0{\cdot}03193 \text{ கி. Cl}$$

இதற்குமேல் இங்கு செய்யவேண்டியது, முன்பு செய்ததைப் போன்று, எடுத்துக்கொண்ட பொருளில் குளோரினின் சதவிகித மென்ன என்று கணக்கிட வேண்டியதுதான்.

ஒரு வினைக்குத் தேவையான, அடர்வு சரியாகத் தெரிந்த வினைபடு பொருளின் பருமனைச் சரியானபடி அளந்தறியும் முறைக்குப் பருமனறி பகுப்பாய்வு முறை (volumetric analysis) எனப் பெயர்.

தரம் பார்த்து முடிவு காணும்பொழுது, வினைகளின் முடிவு நிலைகளைச் (end points) சரியாகக் காணவேண்டும். இதைச் சில வேளைகளில் சரியாகக் காணமுடியாது. மேலும் வினை நல்ல விதமாக நடந்தேறுவதற்குத் தேவையான பல நிபந்தனைகளும் உண்டு. ஆகவே, பருமனறி பகுப்பாய்வு முறை, எடையறி பகுப்பாய்வு முறையைப்போல் பரவலாக எல்லா நேரங்களிலும் பயன்படுவதில்லை. பருமனறி பகுப்பாய்வு முறையின் முக்கியமான நன்மை என்னவெனில், இம் முறையில் வெகுவிரைவில் முடிவைக் காணலாம். இக் காரணத்தால்தான் இம் முறை தொழிற்சாலையில் உற்பத்தியாகும் பொருளின் தரத்தை வேதி முறையால் கட்டுப்படுத்தப் பயன்படுகிறது. வினை நடக்கும் பொழுது, நிறமாற்றம் ஏற்பட்டால் அதைப் பண்பறி முறைகளில் பெரும்பாலும் பயன்படுத்துவது வழக்கம். எடுத்துக்காட்டாக, அமோனியம் தயோ சயனேட்டு அல்லது பொட்டாசியம் தயோ சயனேட்டைக் கொண்டு, Fe^{+++} அயனிகளைக் கண்டறிய முற்படும்பொழுது, $Fe(CNS)_3$ என்னும் சேர்மம் கரைசலில் கரைந்த நிலையில் நல்ல கருஞ்சிவப்பு நிறத்தில் காணப்படுகிறது.

இவ் வினையின் சமன்பாடாவது.

$$FeCl_3 + 3NH_4CNS \longrightarrow Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl$$

இவ் வினையை, அளவறி பகுப்பாய்வு முறையிலும் பயன்படுத்தலாம். இம் முறையில், சோதனைக்கு எடுத்துக்கொண்ட கரைசலுடனும், படித்தர கரைசலுடனும் (standard solution) (அதாவது, குறிப்பிட்ட அளவு Fe^{+++} அயனிகளைக் கொண்ட கரைசல்) சம சூழ்நிலைகளில் NH_4CNS அல்லது KCNS கரைசலை முதலில் சேர்க்கவேண்டும். இரு கரைசல்களும் சமமான அளவு நிறத்தைக் கொடுத்தால், Fe^{+++} அயனிகளின் அடர்வு இரு கரைசல்களிலும் சமம் எனக் கொள்ளலாம். சோதனைக் கரைசலின் நிறம், அளவறி கரைசலின் நிறத்தைவிடக் கூட அல்லது குறைய இருந்தால், சோதனைக் கரைசலில் Fe^{+++} அயனிகளின் அடர்வு, நியம கரைசலில் உள்ளதைவிடக் கூட அல்லது குறைய இருப்பதாகக் கொள்ளலாம்.[1] நிறங்களின் செறிவுகளை வைத்து

1 மிகவும் நீர்த்த நிலையிலுள்ள கரைசல்களுக்குத்தான் இம் முடிவு பொருந்தும். அதிக அடர்வுள்ளவையும், முனைப்பான நிறமுள்ளவையுமான கரைசல்களை நம கண்கள் வேறுபடுத்திக் காணமுடியாது.

ஒத்திட்டுப் பார்க்கும் முறைக்கு, நிற அளவியல் பகுப்பாய்வு முறை எனப் பெயர்.

நிறமாற்றத்தைக் காட்டும் வினைகளுக்குப் பதிலாக, குறை கரைதிறனையுடைய வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கும் வினைகளைச் சில வேளைகளில் பயன்படுத்துவதுண்டு. ஒரு கரைசலிலுள்ள தனிமத்தின் அளவைக் கணக்கிடுவதற்குக் கீழ்க்கண்ட முறையும் கையாளப்படுகிறது. ஏதாவதொரு வினைபொருளை சோதனைக்குட் படுத்தப்பட்டிருக்கும் கரைசலோடு சேர்ப்பதனால் கிடைக்கும் கலங்கலை (turbidity) அதே வினையாக்கியை ஒரு படித்தர (standard) கரைசலுடன் சேர்க்கும் பொழுது கிடைக்கும் கலங்கலுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்த்துக் கணக்கிடலாம். இம் முறைக்கு, நெஃபிலா மீட்டர் முறை (nephelometric) எனப் பெயர்.

கரைசலின் நிறம் அல்லது அதன் கலங்கிய தன்மை ஆகியவை மிகவும் அதிகமாக இருந்தால், நிற அளவியல் முறையும் நெஃபிலா மீட்டர் முறையும் பயன்படா. மிக நீர்த்த நிலையிலுள்ள கரைசல்களைத்தான் இம் முறைகளுக்குப் பயன்படுத்த வேண்டும். நடைமுறையில் எடையறி முறையும், பருமனறி முறையும் செயல்படுத்த முடியாத அளவுக்குக் குறைந்த அளவு பொருள் களைக் கொண்ட கரைசல்களுக்குத்தான் நிற அளவியல் முறையும், நெஃபிலா மீட்டர் முறையும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. நிற அளவியல் முறையைக் குறைந்த கால அளவில் மிக வேகமாகச் செயல்படுத்த முடியுமாதலால் இம் முறை அதிகமாகப் பயன் படுகின்றது.

அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் வேறு பல முறைகளும் கையாளப் படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, வாயுக்களைப் பகுப்பாய்வு செய்தல் (gas analysis) முறை ஒன்று. இம் முறையில், வாயுக் கலவையில் உள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட வாயுவை பல வினைப்பொருள் களில் உறிஞ்சி, அதன் பருமன் அளவிடப்படுகிறது. வாயுக் கலவையின் பருமனில் ஏற்படும் குறைவை, உறிஞ்சப்பட்ட வாயுவின் பருமனாகக் கொள்ளப்படுகிறது. வாயுக்களைப் பகுப் பாய்வு செய்யும் பொழுது, பருமனறி முறையும் கையாளப் படுகிறது. இங்கு, ஒரு வினையில் உண்டாகும் வாயுவின் பருமனை அளந்தறிந்து, குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் அளவைக் காணலாம். எடுத்துக்காட்டாக, அதற்கென உள்ள மின்னுலைகளில் சுமார் 1000° செ. முதல் 1250° செ. வரை வெப்பநிலையில், நிறுத்து எடுக்கப்பட்ட இரும்பு அல்லது எஃகின்மீது ஆக்சிஜன் வாயுவைச் செலுத்தும் பொழுது, உண்டாகும் கார்பன் டைஆக்சைடின்

அளவிலிருந்து, அவற்றிலுள்ள கரியின் அளவைக் கணக்கிட்டு விடலாம்.[1]

மின் எடையறி பகுப்பாய்வு முறை (Electro gravimetric analysis) குறிப்பாக, இரும்பும் அதைச் சார்ந்த உலோகங்களும் நீங்கலாக உள்ள மற்ற உலோகங்களையும் அவற்றின் உலோகக் கலவைகளையும் பகுப்பாய்வு செய்யப் பெருமளவில் பயன்படுகிறது. இம்முறையில், மின்பகுப்பு முறையைக்கொண்டு தனிமம் தனியாகப் பிரிக்கப்பட்டு ஒரு மின் முனையின்மேல் படிய வைக்கப் படுகிறது. சில தனிமங்கள், மின்பகுப்பு செய்யும்பொழுது (MnO_2, PbO_2 போன்று) ஆக்சைடுகளாகவும் படியும். மின்முனையின் எடையில் உண்டான மாற்றத்திலிருந்து எவ்வளவு தனிமம் படிந்திருக்கிறது எனக் கணக்கிடலாம்.

மின் பருமனறி பகுப்பாய்வு முறையும் நடைமுறையில் பயன்படுகிறது. இம்முறை சாதாரண பருமனறி முறைகளின் அடிப்படையில்தான் இயங்குகிறது. ஆனால் இங்கு, கரைசலின் கடத்துதிறனை அளந்து அல்லது அதனுள் ஒரு மின்முனையை வைத்து மின்னழுத்தத்தை அளந்து வினையின் முடிவு அறியப்படுகிறது. மின்வேதியியல் முறைகளோடு போலரோகிராஃப் எனப்படும் முனைவாக்கும் கருவி முறையும் பயன்படுகிறது. இம்முறையில் போலரோகிராஃப் என்னும் தனிப்பட்ட கருவி பயன்படுகிறது. இங்கு மின்பகுப்பு செய்யும்பொழுது கிடைக்கும் வோல்ட் ஆம்பியர்வரை கோட்டின் தன்மையைக் கொண்டு, கரைசலிலுள்ள தனிமத்தின் (அல்லது அயனியின்) அளவைக் கணக்கிடலாம்.

சுவடு அறி அணுக்களின் (labelled atoms) உதவிகொண்டு செயல்படும் பகுப்பாய்வு முறைகளைப்பற்றியும் இங்குக் குறிப்பிட வேண்டும். அதாவது, எடை காணவேண்டிய தனிமத்தின் கதிரியக்க ஐசோடோப்பின் உதவிகொண்டு பகுப்பாய்வு செய்தல். இந்த ஐசோடோப்புகள் கதிரியக்கமுடையவையானலும், கதிரியக்கமற்ற ஐசோடோப்புகளின் குணங்களும் இவற்றின் குணங்களும் ஒத்திருப்பதால் கைகர் எண்ணியைக் (Geiger counter) கொண்டு பல தரப்பட்ட கதிர்வீச்சுகளின் செறிவுகளை அளக்க முடிகிறது. அதனால், சாதாரண பகுப்பாய்வு முறைக

1 கார்பன் டைஆக்சைடின் பருமனை அறிவதற்கு, உலையிலிருந்து வெளியாகும், CO_2+O_2 வாயுக்கலவையை அடர் KOH கரைசல் வழியாகச் செலுத்தினல், CO_2, உறிஞ்சப்படுகிறது. கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி இவ் வினை நடக்கிறது.

$$2KOH+CO_2 \rightarrow K_2CO_3+H_2O$$

வாயுக்கலவையின் பருமனில் கண்ட குறைவு, CO_2வின் பருமனைக் குறிக்கும்.

ளால் கண்டறிவதற்கு முற்றிலும் முடியாது என நினைக்கும் சில முடிவுகளை இம் முறையைக் கொண்டு கண்டறியலாம். மேற்சொன்ன முடிவை விளக்கிக் கீழ்க்கண்ட உதாரணத்தைப் பார்ப்போம். எஃகு உருக்கி எடுக்கும் முறையில் பாஸ்பரஸ் தனிமம் எந்த அளவில் உலோகத்திலும் கசடிலும் பிரிந்து நிற்கிறது என்பதைக் காண்பதற்குக் கீழ்க்கண்ட முறை கையாளப்படுகிறது. அரைவாழ்வு நேரம் (half life period) 14·3 நாள்களைக் கொண்ட கதிரியக்க பாஸ்பரஸ் ஐசோடோப்பிலுள்ள கால்சியம் பாஸ்பேட்டை உருக்கு உலையில் கலக்க வேண்டும். உலோகத்திலிருந்தும் கசடிலிருந்தும் பல தடவைகளில் மாதிரி எடுத்து, கைகர் எண்ணியைப் போன்ற ஓர் எண்ணியின் உதவிகொண்டு, கதிரியக்க அளவைக் காணவேண்டும். இம் முடிவிலிருந்து உலோகத்திலும் கசடிலும், பாஸ்பரஸ் எந்த அளவில் பிரிந்து நிற்கிறது என்பதைக் கணக்கிடலாம். மேலும் இப்படிப் பிரிந்து நிற்பதன் காரணங்களையும் ஆராயலாம். சுவடு அறி அணு முறையின் மற்றொரு முக்கியமான பண்பாவது, இம்முறை மிகவும் நுட்பமானது ஆகும்.

பகுப்பாய்வு முறைகளில் பயன்படும் மற்றொரு முறையாவது, குரோமாட்டாகிராஃபி (chromotography) எனப்படும் வண்ணப்படிவு பிரிகை முறையாகும். இம்முறையில் அலுமினியம் ஆக்சைடு, பெர்முட்டிட் மேலும் செயற்கைப் பிசின்கள் போன்ற திடப்பொருள்கள் கரைந்திருக்கும் பொருள்கள் அல்லது அயனிகளைத் தேர்ந்தெடுத்துப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன. குரோமாட்டோகிராஃபி முறை, பல பொருள்களை அல்லது அயனிகளைப் பிரித்தெடுப்பதற்குப் பயன்படுகிறது. நடைமுறையில் பார்க்கும்போது பொருள்களின் அமைப்பில் அல்லது தன்மையில் சிறிது மாறுபாடு இருப்பினும், அவற்றின் பரப்புக் கவர்ச்சித் தன்மையில் பெரிய வேற்றுமை இருப்பது தெரிகிறது. இக்காரணத்தால், மற்ற முறைகளில் பிரித்தெடுக்க முடியாததும் பெரும்பாலும் ஒரே மாதிரியான குணங்களைக் கொண்டதுமான பொருள்களை இம்முறையைக் கொண்டு பிரித்தெடுக்கலாம்.

மேலே சொன்ன எல்லா அளவறி முறைகளையும், வேதியியல் முறை அல்லது, பௌதிக–வேதியியல் முறை என்ற இரண்டில் ஒன்றாகப் பிரித்துவிடலாம். முந்திய முறையில் எடையறி முறை, பருமனறி முறை, வாய்வுப் பகுப்பு முறை ஆகியவை அடங்கும். பிந்திய முறையில், நிற அளவியல் முறை, நெஃபிலா மீட்டர்

முறை, மின் வேதியியல் முறை, குரோமாட்டோகிராஃபி முறை ஆகியவை அடங்கும்.

இவை தவிர, அளவறி நிறமாலைப் பகுப்பு முறை (quantitative spectroscopic analysis) ஒளிவிளக்கப் பகுப்பாய்வு (luminescence analysis) முறை போன்றவை பௌதிக முறைகளாகும்.

பண்பறி முறை பகுப்பாய்விலும் அளவறி முறை பகுப்பாய்விலும், பேரளவு (macro), நுண்ணளவு (micro), சிற்றளவு (semi micro) முறைகள் வேறுபடுத்தி ஆராயப்படுகின்றன.

பேரளவு முறைகளில், சுமார் 0·1 கிராம் அளவும் அதற்கு மேலும் திடப்பொருளும், சுமார் 10 கனசென்டிமீட்டரும் அதற்கு மேலும் கரைசலும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இம் முறைக்குத் தேவையான முக்கியமான கருவி, பகுப்பு முறைத் தராசு ஆகும். இத் தராசின் உதவியால் சுமார் 0·2 மி.கிராம் துல்லியத்திற்கு எடையை நிறுக்க முடியும்.

பேரளவு முறையுடன்கூட, நுண்ணளவு, சிற்றளவு முறைகளும் மேலும் மேலும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இம் முறைகளில் ஒன்று முதல் ஐம்பது மில்லிகிராம் எடையுள்ள பொருள்களும், ஒரு கன சென்டிமீட்டரில் பத்தில் ஒரு பங்கு அளவும் அதற்குச் சற்று அதிகமாகவுமுள்ள பருமனுள்ள கரைசல்களும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இம் முறைகளில், வாயுக்களின் பருமனையும் கரைசல்களின் பருமனையும் அளப்பதற்கு நுண்ணளவுத் தராசு (micro balance) (0·001 மி.கி. துல்லியமுடையது) போன்ற நுட்பமான கருவிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. நுண்ணளவு, சிற்றளவு முறைகளின் முக்கியமான பயன்கள் வருமாறு: (1) முடிவுகளை வெகு சீக்கிரத்தில் அறிய முடியும். (2) மிகவும் குறைந்த அளவு பொருள்களைக் கொண்டு பகுப்பாய்வு நடத்த முடியும். இருந்தபோதிலும்கூட, பேரளவு முறை, மிகப் பழமையானதும் எளிதில் கையாளக்கூடியதுமாகையால், பலரால் பரவலாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இப் புத்தகத்தில் பேரளவு அளவறி முறைகள் மட்டும்தான் விவரிக்கப் பட்டிருக்கின்றன.

3. பகுப்பாய்வுத் தராசு (Analytical balance)

அளவறி முறையில், தராசு ஒரு முக்கியமான கருவியாகும். எம் முறையில் கண்ட முடிவாயினும் கொடுத்திருக்கும் பொருளின் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுக்குப் பொருந்தும் வகையில்தான் கூற வேண்டியதாயிருக்கும். உ.தாரணமாக, அதன் எடையின் சதவிகித

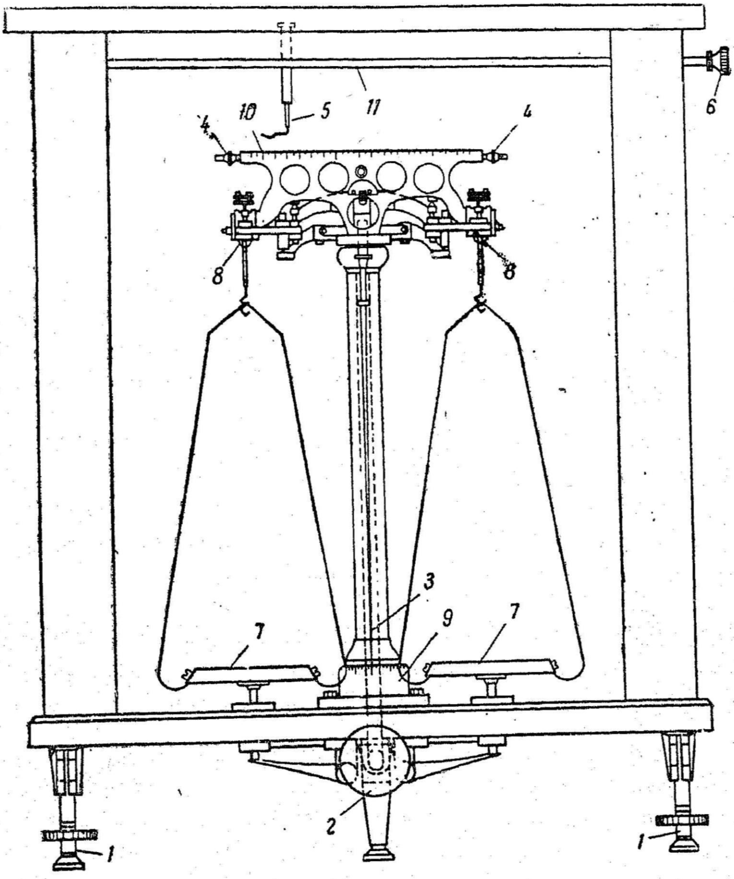
மாகும். ஆகவே, பகுப்பாய்வின் முதற்படி, சோதனைக்கு எடுத்துக் கொண்டிருக்கும் பொருளின் ஒரு பகுதியைச் சரியான எடை போடுவதாகும். எடை போடுவதென்பது அளவறி முறைகளில் வேறு சமயங்களிலும் பயன்படுகின்றது. உதாரணமாக, ஒரு வீழ்படிவின் எடையைக் காண்பதற்கும், குறிப்பிட்ட அடர்வுள்ள கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கும் தராசு பயன்படும்.

அளவறி முறைகளில் உன்னிப்பாகக் கவனிக்கவேண்டியது, முடிவுகள் இம்மியும் பிசகில்லாமல் இருக்கவேண்டியதாகும். எந்த அளவுக்கு முடிவு பிழை இல்லாமல் இருக்கவேண்டு மென்பது, அம் முடிவு எதற்குப் பயன்படுகிறது என்பதைப் பொறுத்திருக்கும். வெவ்வேறு காரணத்திற்காகக் காணும் முடிவுகளின் தன்மை வெவ்வேறு விதமாக அமைந்திருக்கும். சாதாரணச் சோதனைகளைக்கொண்ட அளவறி முறைகளின் முடிவு களிலுள்ள பிழை, ஒரு சதவிகிதத்தில் பத்தில் ஒன்றுக்கு மேல் போகாது. கொடுத்திருக்கும் பொருளில் சிறிதளவைக் கொண்டு பிழை இந்த அளவுக்குமேல் போகாமல் முடிவு காணவேண்டும். ஏனெனில், அதிக அளவு பொருளைக்கொண்டு சோதனை செய்வது நேரத்தை வீணடிப்பதும், நடைமுறையில் சிக்கலானதுமாகும். மாறாக, சிறிதளவு பொருளை எடுத்துக்கொண்டு, தேவையான அளவு திட்பமுள்ள முடிவைக் காணவேண்டுமானால் சிறிதும் பிழையற்ற முறையில் எடை காணவேண்டும்.

பேரளவு அளவறி முறையில் பயன்படும் பகுப்பாய்வுத் தராசு சுமார் 100 முதல் 200 கிராம் வரை நிறுப்பதற்கு உதவும். இத் தராசின் திட்பம் சுமார் 0·2 மி. கிராம் ஆகும்.

சாதாரணமாகச் சோதனைச் சாலைகளில் பயன்படுத்தப்படும் வேதியியல் தராசின் பாகங்களைப் படம் 1, படம் 2 ஆகியவற்றில் காணலாம். தராசின் மிகவும் முக்கியமான பாகம் அதன் உத்திரம் (beam) ஆகும். இவ்வுத்திரத்தில் மூன்று கத்தி விளிம்புகள் உள்ளன. ஒவ்வொரு கத்தி விளிம்பும் அகேட் (agate) அல்லது அழுத்தமான எஃகினால் ஆனது. நடுவிலுள்ள கத்தி விளிம்பானது, தராசின் நடுக்கம்பத்தின் மேல் அமைந்துள்ளதும், மிகவும் மிருதுவானதும், தனிப் பண்புள்ளதுமான அகேட் தகட்டின் மேல் அமர்ந்திருக்கிறது. இரண்டு ஓரத்திலுமுள்ள கத்தி விளிம்புகளிலிருந்து கொக்கிகளின் மூலமாக தராசின் இரண்டு தட்டுகளும் தொங்கவிடப்பட்டிருக்கின்றன (2b). படம் 1-ல், (3) எனக் குறிக்கப்பட்டிருக்கும் குறிமுள் (pointer), உத்திரத்தின் நடுவில் பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. தராசுத்

தட்டுகள் மேலும் கீழுமாக ஆடும்பொழுது, குறிமுள்ளின் கீழ்ப் பாகம் படத்தில் (9) எனக் குறிக்கப்பட்டிருக்கும் அளவுகோல் பட்டையின்மேல் நகர்ந்துகொண்டிருக்கும். மூன்று கத்தி

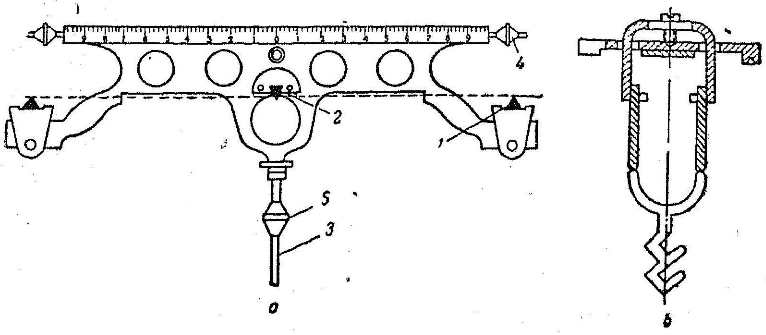


படம் 1. பகுப்பாய்வுத் தராசு

(1) சரிப்படுத்தும் திருகாணி; (2) நிறுத்து குமிழ்; (3) குறிமுள்; (4) பூஜ்யப் புள்ளிக்குச் சரிப்படுத்தும் திருகாணிகள்; (5) ஏறி மாட்டும் கொக்கி; (6) ஏறி தொங்கும் கம்பியின் குமிழ்; (7) தராசுத்தட்டுகள்; (8) அங்கவடிகள்; (9) அளவுகோல்; (10) அளவுக் குறியீடு செய்த உத்திரம்; (11) ஏறி தாங்கும் கம்பி.

விளிம்புகளும் ஒன்றுக்கொன்று இணைவாகவும், ஒரே தளத்தில் அமைந்தும் இருந்தால்தான், தராசு சரியானபடி செயல்பட முடியும். மேலும், ஒரு வேதியியல் தராசில் நல்லவிதமாக

நிறுப்பதற்கு முக்கியமான தேவை, அதன் கத்தி விளிம்புகள் நல்ல கூர்மையுடையனவாகவும், அவற்றைத் தாங்கி நிற்கும் அகேட் தகடுகள் மிகவும் வழுவழுப்பாகவும் அமைந்திருக்க வேண்டும்.



(a) (b)

படம் 2. பகுப்பாய்வுத் தராசின் பாகங்கள்

(a) உத்திரம்; (b) அங்கவடி; (1) கடைக்கோடி கத்தி விளிம்பு; (2) மத்திய கத்தி விளிம்பு; (3) குறிமுள்; 4) பூஜ்யப்புள்ளிக்குச் சரிப்படுத்தும் திருகாணி; (5) உணர்வு நுட்பத்தைச் சரிப்படுத்தும் எடை.

போகப்போக, கத்தி விளிம்புகளும் தகடுகளும் தேய்ந்து விடுவதால், தராசின் திட்பநிலை குறைந்துவிடும். முடிந்தவரை தேய்மானத்தைக் குறைப்பதற்காகத் தராசை நிறுத்தி வைப்ப தற்கு வகை செய்யப்பட்டிருக்கிறது. அதாவது, உத்திரத்தைத் தூக்கி, தராசை நிறுத்தி வைக்கலாம். தராசை நிறுத்தி வைத் திருக்கும்பொழுது, கத்தி விளிம்புகள் அகேட் தகடுகளைத் தொடுவதில்லை. படம் 1-ல் (2) எனக் குறிக்கப்பட்டிருக்கும் நிறுத்து குமிழ், தராசு மூடி, தராசு நடுத்தண்டு ஆகியவை மேல் மட்டத்தில் பொருத்தப்பட்டுள்ள சலவைக்கல் அல்லது கண்ணாடிப் பாளத்தின்கீழ் பொருத்தப்பட்டிருக்கும். உபயோ கத்தில் இல்லாத சமயத்தில் தராசு நிறுத்தி வைக்கப்பட வேண்டும்.

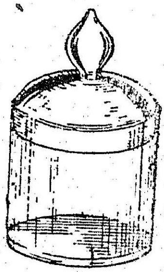
திடீரென உண்டாகும் அதிர்ச்சி, இடமாற்றம் முதலியன தராசின் தேய்மானத்தைத் துரிதப்படுத்தும். ஆகவே, பகுப் பாய்வுத் தராசைப் பயன்படுத்தும்பொழுது மிகவும் எச்சரிக்கை யுடனிருக்க வேண்டும். குறிப்பாகத் தட்டுகள் மேலும் கீழுமாக ஆடிக்கொண்டிருக்கும்பொழுது அவற்றைத் தொடக்கூடாது. எடை காணும் பொருளைத் தராசுத் தட்டின்மேல் வைக்கும்

பொழுதும், எடுக்கும்பொழுதும், அதேபோல் எடைகளைத் தட்டில் வைக்கும்பொழுதும் எடுக்கும்பொழுதும் தராசு நிறுத்தி வைக்கப்பட்ட நிலையில் இருக்கவேண்டும். நிறுத்துவதற்குக் குமிழைச் சுற்றும்போது அதிர்ச்சிகூடாது. குறி முள் அளவு கோல் பட்டையின் நடுவில் வரும்பொழுது குமிழைக் கவனமாகவும் மெதுவாகவும் சுழற்றித் தராசை நிறுத்தவேண்டும்.

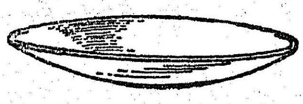
தூசு படிவதிலிருந்தும், காற்றோட்டத்திலிருந்தும், தராசைப் பயன்படுத்துபவரின் மூச்சுக்காற்றிலிருந்தும் காப்பாற்றத் தராசை ஒரு கண்ணாடி மூடியால் மூடிவைக்க வேண்டும்.

படம் 1-ல் (1) என்று குறிக்கப்பட்டிருக்கும் திருகாணிகளின்மேல் தராசின் அடித்தட்டு நிற்கிறது. இத் திருகாணியை மேலும் கீழும் திருகி, நடுத்தண்டிற்குப் பின்னால் தொங்கும் குண்டு நூலை (plumb line) செங்குத்தாக நிறுத்தலாம். இந்த நிலையில் தராசின் மூன்று கத்தி விளிம்புகளும் அகேட் தகடுகளும் இணையாக அமைந்திருக்கும். இவ்வாறு இணையாக அமைந்திருந்தால்தான் தராசு பிழையில்லாமல் செயல்படும்.

தராசின் தட்டுகள் (7) எனக் குறிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. கனமில்லாத உலோகத்தால் செய்து, ஆக்சிஜனேற்றம் ஏற்படாமல் இருக்க நிக்கல் அல்லது தங்கம் அல்லது பிளாட்டினப் பூச்சு பூசப்பட்டிருக்கும். பொருள்களை நேரிடையாகத் தட்டில் வைத்தால் தட்டு கெட்டுவிடும். பொருள்களைக் காகிதத்தில் வைத்து நிறுப்பதும் தவறு. ஏனெனில், காகிதம் நீரை உறிஞ்சும் தன்மை யுடையது. மேலும் காகிதத்திலுள்ள பொருள் முழுவதையும் பாத்திரத்திற்கு மாற்றுவது முடியாது. ஓர் அளவு பொருள், அது மிகச் சிறிய அளவாயிருப்பினும், காகிதத்தில் ஒட்டிக்கொள்ளும். ஆகவே பொருள்களை, எடை காணும் புட்டி (weighing bottle) (படம் 3) அல்லது கடிகாரக் கண்ணாடி (watch glass) அல்லது சிறிய மூசை (படம் 4) (crucible), சோதனைக்குழாய் ஆகியவற்றில் ஏதாவதொன்றில் வைத்து நிறுக்க வேண்டும்.



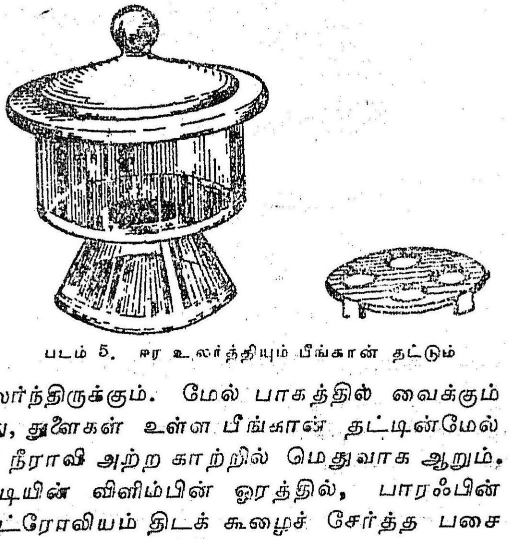
படம் 3.
எடைகாணும புட்டி



படம் 4.
கடிகாரக் கண்ணாடி

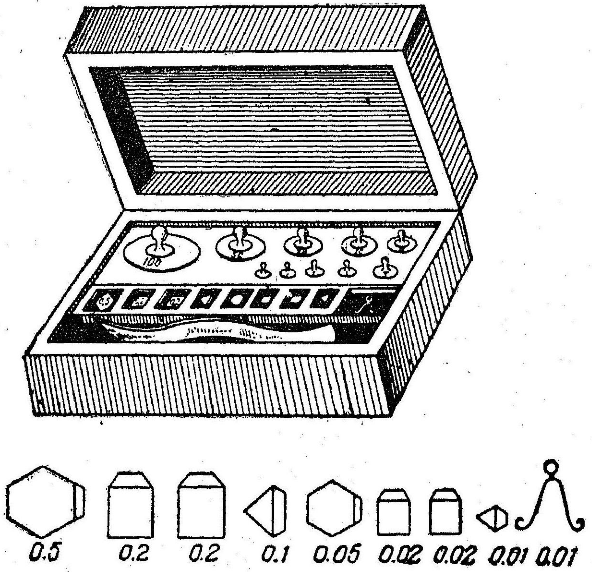
நிறுக்கும் பொருளின் எடை மாறாமலிருப்பதற்குப் பொருளின் வெப்பநிலையும், தராசின் வெப்பநிலையும் சமமாயிருக்க வேண்டும். அதிக சூடாகவோ

அல்லது குளிர்ச்சியாகவோ உள்ள பொருளைத் தட்டில் வைத்தால் அத்தட்டின் தொடர்பு கொண்ட உத்திரத்தின் பகுதி சூடு ஏறி அல்லது குளிர்ச்சி அடைந்துவிடுவதால், தராசால் கண்ட எடை பிழைபட்டுவிடும். மேலும் சூடான பொருள் அதைச் சுற்றி யுள்ள காற்றைச் சூடுபடுத்தி மேலெழச் செய்யும். இப்படி மேலெழும் காற்று அடியிலுள்ள தராசுத்தட்டையும் மேலெழச் செய்யுமாதலால் எடை பிழைபடுகிறது. மாறாக, குளிர்ச்சியான பொருளைத் தட்டில் வைத்தால், சுற்றியுள்ள காற்று கீழ்நோக்கி நகர்வதால், முதலில் விவரித்ததற்கு எதிர்த்திசையில் பிழை ஏற்படும். நிறுக்க இருக்கும் பொருளைச் சுமார் 20 நிமிடங்க ளாவது தராசின் பக்கத்தில் வைத்தால் அதன் வெப்பநிலையும் தராசின் வெப்பநிலையும் சமமாகும். இந்த 20 நிமிட இடை வேளையில், பொருள் நீர் ஆவியை உறிஞ்சி அதனால் எடைகூடி விடாமல் இருக்க, நீர் உலர்த்தியில் (desiccator) (படம் 5) வைத்து ஆறவைக்க வேண்டும். நீர் உலர்த்தியின் அடிப்பாகம், சுட்ட சுண்ணாம்புக் கட்டிகளால் நிரப்பப் பட்டிருக்கும், அல்லது சுட்ட கால்சியம் குளோரைடு கட்டி கள் இருக்கும். இப் பொருள்கள் நீரா வியை உறிஞ்சி விடுவ தால், நீர் உலர்த்தி யில் உள்ள காற்று உலர்ந்திருக்கும். மேல் பாகத்தில் வைக்கும் பொருள்கள், அதாவது, தூளைகள் உள்ள பீங்கான் தட்டின்மேல் வைக்கும் பொருள்கள் நீராவி அற்ற காற்றில் மெதுவாக ஆறும். நீர் உலர்த்தியின் மூடியின் விளிம்பின் ஓரத்தில், பாரஃபின் மெழுகுடன்கூடிய பெட்ரோலியம் திடக் கூழைச் சேர்த்த பசை யைத் தடவி வைக்கவேண்டும். நீர் உலர்த்தியைத் திறப்பதற்கு, மூடியைக் கிடைப்பக்கமாக நகர்த்தவேண்டும்; மேல்நோக்கித் தூக்கக்கூடாது. இதேபோன்று நீர் உலர்த்தியை மூடும்பொழு தும், மூடியை ஒரு பக்கத்திலிருந்து உராய்ந்துகொண்டு செல் லும்படி தள்ளவேண்டும். ஓர் இடத்திலிருந்து மற்றோர் இடத் திற்கு, நீர் உலர்த்தியைத் தூக்கிக்கொண்டு போகும்பொழுது மூடியை இரண்டு கட்டை விரல்களாலும் அழுத்திப் பிடித்துக் கொண்டு போகவேண்டும். இல்லையானால் அது வழுக்கி, கீழே விழுந்து உடைந்துவிடும்.



படம் 5. ஈர உலர்த்தியும் பீங்கான் தட்டும்

பகுப்பாய்வுத் தராசில் பயன்படுத்தப்படும் படிக்கல் எடைகள் தனிப் பெட்டியில் (படம் 6) வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இவ்வெடைகளைப் பெட்டியிலிருந்து எடுத்துத் தராசுத் தட்டில்



படம் 6. எடைப் பெட்டியும் எடைகளும்

வைக்கவும், திரும்பவும் எடுத்துப் பெட்டியில் வைக்கவும் ஓர் இடுக்கி (forceps) பெட்டியில் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இடுக்கியின் முனைகள் தந்தத்தாலானவை. எடைகளைக் கையில் ஒருபோதும் தொடக்கூடாது.

துருப்பிடித்து அதனால் எடையில் மாற்றம் ஏற்படாமல் இருக்க, எடைகள், தங்கம் அல்லது பிளாட்டின முலாம் பூசப் பெற்றிருக்கும். சிறு எடைகள், அதாவது ஒரு கிராமுக்குக் குறைந்த பின்ன எடைகள், அலுமினியம் அல்லது பிளாட்டினம் போன்ற காற்றில் துருப்பிடிக்காத உலோகத்தாலானவை.

பெட்டியில் எடைகள் குறிப்பிட்ட முறையில் ஒழுங்காக அடுக்கப்பட்டிருக்கும். 5 : 2 : 2 : 1 அல்லது 5 : 2 : 1 : 1 : 1 என்ற இரண்டில் ஒரு முறையைப் பொதுவாக அனுசரிப்பது வழக்கம். முதல் முறைப்படி பெட்டியில் 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1, கிராம் எடைகள் அடுக்கப்பட்டிருக்கும். இரண்டாவது முறைப்படி

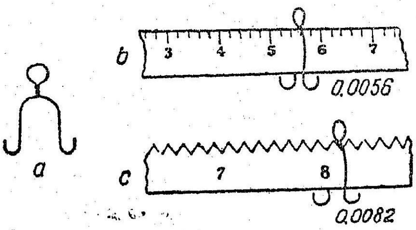
50, 20, 10, 10, 10, 5, 2, 1, 1, 1, கிராம் எடைகள் அடுக்கப்பட்டிருக்கும். ஒரு கிராமுக்குக் குறைந்த எடையுள்ள சிறு எடைகளும் இம் மாதிரியே அடுக்கப்பட்டிருக்கும். ஒரு சிறு எடையிலிருந்து மற்றொன்றை வேறுபடுத்திக் காண்பதற்கு, ஒவ்வொன்றும் ஒவ்வொரு வடிவில் அமைந்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக ஐந்து என்ற எண்ணைக் கொண்ட பின்ன எடைகள் (அதாவது 0·5, 0·05 கிராம்) போன்ற எடைகள், ஒழுங்கான அறுகோண வடிவிலும், இரண்டு என்ற எண்ணைக் கொண்ட பின்ன எடைகள் (அதாவது 0·2, 0·02 கிராம்) சதுர வடிவாகவும், ஒன்று என்ற எண்ணைக் கொண்டவை (அதாவது 0·1, 0·01 கிராம்) முக்கோண வடிவாகவும் அமைந்துள்ளன. ஒவ்வொரு பின்ன எடையின் விளிம்பும், செங்கோணவடிவில் வளைந்து, இடுக்கியைக் கொண்டு தூக்குவதற்கு எளிதான முறையில் அமைந்திருக்கும்.

எடை காணும் வேலை முடிந்தவுடன் ஒவ்வொரு எடையையும் பெட்டியில் அதற்கான இடத்தில் வைத்துவிட வேண்டும். இவ்விதிப்படி செயற்பட்டால், எடைகளைக் கணக்கெடுக்கும்பொழுது, முதலில் பெட்டியிலுள்ள காலி இடங்களைக் கொண்டு மொத்த எடையைக் கணக்கிடலாம். இதைச் சரிப்பார்க்கும் வகையில் மீண்டும் எடைகளை அதனதன் இடத்தில் வைக்கும் பொழுதும் கணக்கிடலாம். இவ்வகையில் எடையைச் சரிபார்ப்பது மிகவும் முக்கியம். ஏனெனில், எடை பார்க்கும் பொழுது நிகழும் சிறு தவறும் நீண்ட நாட்களாகச் செய்யும் சோதனைகளின் முடிவுகளை பிழைப்படச் செய்யும்.

மேலே சொன்ன எடைகளின் உதவியால் ஒரு பொருளின் எடையை 0·01 கிராம் துல்லியத்திற்குத் (accuracy) தான் காண முடியும். ஒரு கிராமில், ஆயிரத்திலொரு பங்கும், பத்தாயிரத்திலொரு பங்கும் எடைபோட, ஏறி (rider) என்னும் உபகரணம் பயன்படுகின்றது. ஏறி என்பது 7 (a) படத்தில் காட்டியபடி மெல்லிய கம்பியால் (அலுமினிய கம்பி) வளைக்கப்பட்டிருக்கும். அதன் எடை 0·01 கிராம் அல்லது 0·005 கிராம் இருக்கும்.

இடுக்கியின் உதவியால், ஏறியிலுள்ள வளையத்தைத் தராசுப் பெட்டியின் உச்சியிலுள்ள கம்பியில் பொருத்தப்பட்டிருக்கும். கொக்கியில் தொங்க விடவேண்டும். கொக்கி படம் 1இல் (5) எனக் குறிக்கப்பட்டிருக்கிறது. கம்பி, (11) என்றும் கம்பியைத் திருகும் பிடிக்கு (6) என்றும் எண்கள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இக் கம்பியைத்திருகி, ஏறியைத் தராசின் உத்திரத்தி

லுள்ள விளிம்புகளில் எந்த இடத்தில் வேண்டுமானாலும் வைக்கலாம். உத்திரத்திற்கும் ஒரு அளவுகோல் (10) உண்டு. ஒவ்வொரு தராசிற்கும் ஒவ்வொரு வகையில் இவ்வளவு கோல் அமைந்திருக்கும். பெரும்பான்மையான தராசுகளில் அளவுகோலின் பூஜ்யம், தாங்குபுள்ளி (fulcrum)யின் மேல் உள்ள அதாவது மத்தியிலுள்ள கத்தி முனையிலும், பத்தாவது கோடுகள் இரு பக்கத்திலுமுள்ள தட்டுகளுக்கு நேர்மேலே அதாவது இரண்டு ஓரங்களிலுமுள்ள கத்தி முனைகளின் மேலும் பொறிக்கப்பட்டிருக்கும். ஆகவே உத்திரத்தின் ஒவ்வொரு புஜமும் சரி சமமாக பத்து பாகங்களாகப் பிரிக்கப்பட்டிருக்கும். ஏறியைப் பத்தாவது கோட்டில் வைத்தால், அதன் எடையாகிய 0·01 கிராமை எதிர்த்தட்டில் வைப்பதைச் சமன்படுத்தும். ஏறியை முதல் கோட்டில் வைத்தால், நெம்பு கோல் (lever) விதிப்படி அதன் எடையில் பத்தில் ஒரு பங்கை அதாவது 0·001 கிராம் எடையைச் சமன்படுத்தும். இரண்டாவது கோட்டிலிருந்தால் 0·002 கிராம் ஐந்தாவதிலிருந்தால் 0·005 கிராம் எனக்காட்டுகிறது. ஆகவே உத்தரத்திலுள்ள ஒவ்வொரு பிரிவும் 0·001 கிராம் அல்லது 1 மில்லிகிராமைக் குறிக்கும். இரண்டு பிரிவுகளுக்கிடையிலுள்ள இடைவெளி ஐந்து சம பாகங்களாகப் பிரிக்கப்பட்டிருக்கிறது. ஒவ்வொரு பாகமும் 0·0002 கிராம் (0·2 மில்லி கிராம்) எனத்தெரிகிறது. 7 (b) எனக் குறிக்கப்பட்டிருக்கும் படத்தில் காட்டியபடி ஏறி அமைந்திருந்தால், உத்திரத்தின் காட்சிப் பதிவு (reading) 0·0056 கிராம் எனத் தெளிவாகிறது. தராசுத் தட்டிலுள்ள எடையுடன் இதைக் கூட்டிக் கொள்ளவேண்டும்.



படம் 7.

ஏறியும், தராசு உத்திரத்தில் காட்சிப் பதிவுகள்

வேறு வகையான தராசுகளில், பூஜ்யக்குறி, உத்திரத்தின் நடுவில் இல்லாமல், இடது கோடியில் அமைந்திருக்கும். பத்தாவது பிரிவு வலது கோடியிலுள்ள கத்தி முனைக்கு மேலும், ஐந்தாவது பிரிவு நடு மத்தியிலுள்ள கத்தி முனைக்கு மேலும் அமைந்திருக்கும். நடுவில் பூஜ்யத்தைக் கொண்ட தராசின் உத்திரத்திலுள்ளதைவிட இவ் வகையான தராசின் உத்திரத்திலுள்ள பிரிவுகளின் இடைவெளி தூரம் இரண்டு மடங்காகும். ஆகவே ஒவ்வொரு பிரிவையும் ஐந்து பாகங்களாக்காமல், பத்து

பாகங்களாக்கலாமாகையால், உத்திரத்திலுள்ள அளவின் அளக்கும் தரம் இரண்டு மடங்காக உயருகிறது. சௌகரியத்தை முன்னிட்டு, இவ்வகையான தராசுகளின் உத்திரத்தில் விளிம்புகள் வெட்டப்பட்டிருக்கும். ஒவ்வொரு விளிம்பும் ஒரு சிறு அளவுகோல், பிரிவைக் குறிக்கும். இவ் வகையான தராசுகளின் ஏறியின் எடை 0·005 கிராம்தான் இருக்கும். 0·01 கிராம் அல்ல. ஏறியை, பூஜ்யப் பிரிவின்மேல் வைத்து, தட்டுகளில் எடைகள் எதுவும் இல்லாதிருக்கும் பொழுது, தராசைச் சமநிலையிலிருக்கும் படி வைக்கவேண்டும். ஏறியை பூஜ்யத்திலிருந்து ஐந்தாவது பிரிவுக்கு (அதாவது உத்திரத்தின் மத்திக்கு) நகர்த்தினால், இடதுபுறமுள்ள தட்டிலிருந்து 0·005 கிராமை எடுத்ததற்குச் சமமாகிறது. அதே போன்று வலப்புறமுள்ள தட்டில் 0·005 கிராம் எடையைக் கூட்டியதற்குச் சமமாகிறது. இதே போன்று ஏறியைப் பத்தாவது பிரிவுக்கு நகர்த்தினால் வலப்புறத்தில் 0·005 கிராம் எடையைக் கூட்டியதற்குச் சமமாகிறது. ஆகவே மொத்தத்தில் 0·01 கிராம் வலப்புறத்தில் கூட்டியதற்குச் சமமாகிறது. ஆகவே இவ்வகையான தராசுகளில் உத்திரத்திலுள்ள ஒவ்வொரு சிறு பிரிவும் 0·001 கிராம் அல்லது ஒரு மில்லி கிராமைக் குறிக்கிறது. மற்ற வகைத் தராசுகளில் ஒவ்வொரு சிறு பிரிவும் 0·002 கிராமைக் குறிக்கிறது. ஆகவே, 7 (c) என்னும் படத்தில் காட்டியபடி தராசு சம நிலையில் இருந்தால், உத்திரத்தில் காட்டிய அளவு கோல் காட்சிப் பதிவு 0·0082 கிராம் ஆகிறது.

4. தராசின் உணர்வு நுட்பம் (sensitivity), நிலைப்பாடு (stability) துல்லியம் (accuracy), திட்பம் (precision) முதலியன.

தராசின் தட்டுகள் காலியான நிலையில், இருக்கும் பொழுது குறிமுள் அளவுகோல் பட்டையில் நிலைத்து நிற்கும் இடத்திற்கு, பூஜ்யப்புள்ளி (zero point) எனவும், தட்டுகளில் எடையோடு குறிமுள் நிலைத்து நிற்குமிடத்திற்கு நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி எனவும் சொல்லப்படுகிறது.[1] எடை காணும் பொழுது இவ்விரண்டு புள்ளிகளும் ஒன்று பட்டிருக்கவேண்டும். இப்படி இருப்பின், இரண்டு தட்டுகளிலும் சமமான அளவு எடையுள்ளதாகக் கருதலாம்.

எடை காணும் வழியை விரிவாகப் பின்பு காண்போம். இங்கு தராசின் உணர்வு நுட்பத்தைப் பற்றிப் படிப்போம். தராசு

[1] நடைமுறையில், குறிமுள் நிற்பது வரை பொறுத்திருக்க வேண்டியதில்லை. ஆறாவது பிரிவில் விவரித்தபடி, பூஜ்ய புள்ளி, அல்லது நிலைத்து நிற்கும் புள்ளியின் இடங்களை, குறிமுள் ஊசலாடுவதிலிருந்து கணக்கிட்டு விடலாம்.

நகராத நிலையிலிருக்கும் பொழுது, தராசில் சிறு எடையை வைத்தால் நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி, அளவுகோல் பட்டையில் நகரும். எவ்வளவுக்கெவ்வளவு இப்புள்ளி அதிகமாக நகருகிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு தராசு அதிக உணர்வு நுட்பமுள்ளதாகும். ஆகவே, ஒரு மில்லிகிராம் எடையைக் கூட்டுவதினால் உண்டாகும் நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி மாற்றத்தை, தராசின் உணர்வு நுட்பத்தை அளக்கும் அளவு கோலாகக் கொள்ளலாம். தராசின் உணர்வு நுட்பத்தைக் கீழ்க்கண்டபடி சரியான முறையில் எழுதலாம்.

$$\text{உணர்வு நுட்பம்} = \frac{\tan\alpha}{p}$$

இங்கு α என்பது, 8 ஆவது படத்தில் காட்டியபடி, தராசுத் தட்டில் p என்னும் அளவுக்கு எடையைக் கூட்டுவதினால் உண்டாகும் நிலைத்து நிற்கும் புள்ளியின் மாற்றத்தால் குறிமுள் விலகும் கோணத்தின் அளவாகும்.[1] அவ்விகித அளவைக் கீழ்க் கண்டபடியும் குறிக்கலாம்.

$$\frac{\tan\alpha}{p} = \frac{l}{qd} \qquad (1)$$

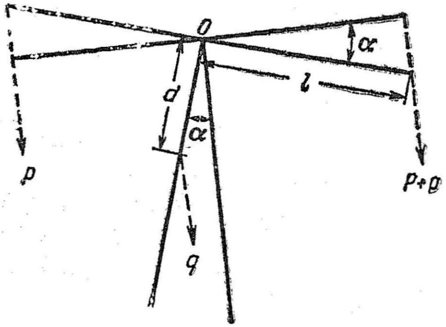
ஒன்றுவது சமன்பாட்டின்படி, $\frac{\tan\alpha}{p}$ என்னும் உணர்வு நுட்பமானது, 'l' என்னும் தராசின் புஜத்தின் நீளம் அதிகமாகும் பொழுது, 'q' என்னும் உத்திரத்தின் எடை (தட்டின் எடை, அவற்றிலுள்ள படிக்கல் எடை உட்பட) குறையும் பொழுதும் தராசின் ஈர்ப்பு மையத்திற்கும், தாங்கு புள்ளிக்கும் இடையேயுள்ள தூரமான 'd' இன் அளவு குறையும் பொழுது அதிகமாகியது.

தராசு நிலைப்பாட்டுடன் இருப்பதற்கு, ஈர்ப்பு மையம் தாங்கும் புள்ளிக்குக் கீழ் அமையவேண்டும். இப்படி இருந்தால் தராசின் உதிரம் அதன் இடத்தை விட்டுப் புரண்டு மீண்டும் அதன் இடத்திற்கு வரமுடியும். ஏதாவது ஓர் இடத்தில் விட்டால் அதே இடத்தில் தங்கும் நிலையான நடுவியல் சமநிலை (neutral equilibrium) ஏற்படாமலும், தலைகவிழ்ந்துவிழும் (un stable equilibrium) உறுதியில்லாச் சமநிலை ஏற்படாமலும் இருக்க முடியும். தாங்குப் புள்ளிக்கும், ஈர்ப்பு மையத்திற்கும் உள்ள

[1] α என்னும் கோணம் சிறிதாகையால், அதன் தொடுகோடு (tangent) அதற்குப் பொருந்துகிற வில்லின் நீளத்திற்கு அனேகமாக சமமாகும். இங்கு கொடுத்திருக்கும் உணர்வு நுட்பத்தின் வரை விலக்கணம், அறிமுறை விதிகளுக்கு அனேகமாக ஒத்திருக்கும்.

தூரம் (d) அதிகமாக அதிகமாக தராசின் நிலைப்பாடு அதிகரிக்கிறது.

முதலாவது சமன்பாட்டின்படிப் பார்த்தால், தராசின் புஜத்தின் நீளம் (l) எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமாகிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு தராசின் உணர்வு நுட்பம் அதிகமாகுமெனத் தெரிகிறது. நடைமுறையில் புஜத்தை மிகவும் நீளமாக்கி அதன் எடையையும் (q) அதிகரித்தால்தான் புஜம் அழுத்தமாக இருக்கும். இதனால் தராசின் உணர்வு நுட்பம் குறையும். ஆகவே தராசின் உணர்வு நுட்பத்தைக் கூட்டுவதற்கு அல்லது, குறைப்பதற்கு அதன் நகரும் பாகங்களின் ஈர்ப்பு மையத்திற்கும், தாங்கு புள்ளிக்குமிடையேயுள்ள தூரத்தை மாற்றியமைப்பது வழக்கம். இரண்டாவது படத்தில் (5) எனக் காட்டியுள்ள உருண்டையான எடையை மேலே அல்லது கீழே கொண்டு வருவதன்மூலம் இதைச் செய்ய முடியும். எடையை மேலே தூக்கினால், ஈர்ப்பு மையம் மேலே தூக்கப்பட்டு, தாங்கு புள்ளியை நெருங்கி வருவதால், தராசின் நுட்ப உணர்வு அதிகரிக்கிறது. இப்படிச் செய்வதால் தராசின் நிலைப்பாடு குறைந்து விடுகிறது. மற்றும் நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி (rest point)யும் எளிதில் மாறும் நிலைக்கு வருகிறது. ஆகவே தராசின் துல்லியம் குறைவு பட்டாலும் ஆச்சரியப்படுவதற்கில்லை. மேலும் எடையை மேலே தூக்கி (d) இன் அளவைக் குறிப்பதால், குறிமுள் ஊசலாடும் நேரம் கூடுமாகையால், பொருளுக்கு எடை காணும் நேரமும் கூடுகிறது. மேற்சொன்னபடி பார்த்தால் ஈர்ப்பு மையத்தை மாற்றுவதன்மூலம் தராசின் உணர்வு நுட்பத்தை ஓர் அளவுக்குத்தான் உயர்த்த முடியும். இந்த வேலையை எப்பொழுதும் ஆசிரியர்தான் செய்யவேண்டுமேயல்லாது, மாணவர் ஒரு பொழுதும் செய்யக்கூடாது.



படம் 8. தராசின் உணர்வு நுட்பத்தை அளவிடல்

தராசின் மூன்று கத்தி விளிம்புகளும் ஒரே கிடை தளத்தில் அமைந்திருந்தால்தான் உணர்வு நுட்பத்திற்கு முதலாவது சமன்பாடு பொருந்தும் என்பதை நினைவிலிருத்தவேண்டும். நடை

முறையில் இக் கட்டுப்பாடு முழுமையாகக் கையாளப்படுவதில்லை. அப்படி தராசு முதன் முதலில் தொழிற் சாலையிலிருந்து வெளி வரும் பொழுது மூன்று கத்தி விளிம்புகளும் ஒரே கிடை தளத்தில் இருப்பினும், போகப் போக இருபுறமும் தொங்கும் எடையின் காரணமாக புஜங்கள் சிறிது தாழ்ந்து விடுகின்றன. இப்படித் தாழ்ந்திருக்கும் தூரத்தை நடுவிலுள்ள கத்தி விளிம்பின் வழியாகப் போகும் படுதளத்திற்கும், ஓரத்திலுள்ள கத்தி விளிம்பையும் நடுவிலுள்ள கத்தி விளிம்பையும் பிணைக்கும் கோட்டிற்கும் உள்ள கோணத்தைக் கொண்டு அளக்கலாம். உத்திரம் வளைந்திருப்பின், உணர்வு நுட்பத்திற்கும் மற்ற அளவு களுக்குமுள்ள தொடர்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$\tan \alpha = \frac{pl \cos \beta}{qd + (2p - p)\, l \sin\beta} \qquad (2)$$

இங்கு P என்பது தராசின் தட்டுகளிலுள்ள எடைகள், p என்பது இரண்டு தட்டில் ஒன்றில் உள்ள உபரியான எடை யாகும். இரண்டாவது சமன்பாட்டின்படி, p என்னும் எடையும், β என்னும் கோணமும் குறையக்குறைய, தராசின் உணர்வு நுட்பம் கூடுகிறது. ஆகவே தராசின் தட்டுகளில் குறிப்பிட்ட அளவுக்கு மேல் எடையைக் கூட்டினுல் புஜங்கள் வளைந்து தராசு பயனற்றதாகிவிடும்.

தராசின் உணர்வு நுட்பத்தைத்தவிர, துல்லியம், திட்பம் ஆகியவற்றையும் கவனிக்கவேண்டும். ஒரு பொருளின் உண்மை யான எடைக்கும், தராசில் நிறுத்துக் கண்ட எடைக்குமுள்ள வேறுபாட்டைக் கொண்டு தராசின் திட்பத்தைக் கணக்கிட லாம். மிகச் சரியான எடையைக் காண்பதற்குக் கீழ்க்கண்ட கட்டுப்பாடுகள் தேவை (a) புஜங்களின் நீளம் (அதாவது நடுவி லுள்ள கத்தி விளிம்பிற்கும், ஓரத்திலுள்ள கத்தி விளிம்பு களுக்கும் உள்ள இடைவெளி) சமமாயிருக்கவேண்டும். (b) மூன்று கத்தி விளிம்புகளும் இணையாக இருத்தல் வேண்டும். (c) இரு புஜங்களும் அவற்றின் தட்டுகளுடன் கூட ஒரே அளவு எடையுள்ளவையாயிருத்தல்வேண்டும்.

ஒரு பொருளைப் பலமுறை மீண்டும் மீண்டும் ஒரு தராசில் நிறுத்துக் காணும் எடைகளின் வேறுபாட்டிலிருந்து அத்தராசின் திட்பத்தைக் கணக்கிடலாம். இம் முடிவுகளின் வேறுபாடு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு குறைந்திருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு தராசின் திட்பம் நிறைந்திருக்கிறது எனக்கூறலாம். எடுத்துக் காட்டாக, ஒரு தராசின் திட்பம் 0·0002 கிராம் எனக் கொள்

வோம். அதாவது ஒரு பொருளைப் பலமுறை அத் தராசில் நிறுத்தால் கிடைக்கும் எடைகளின் அளவு ஒன்றுக்கொன்று 0·0002 கிராம் அளவுக்கு மேல் வேறுபடாது.

ஒரு தராசு திட்பமுள்ளதாக இருப்பினும், அதாவது பலமுறை நிறுக்கும் பொழுதும் ஒரே அளவு எடையைக் கொடுப்பதாயினும், அது குறையுள்ளதாகவும் இருக்கலாம். அத் தராசின் புஜங்கள் ஒன்றுக்கொன்று ஏற்றத் தாழ்வுள்ளதாயிருப்பின் இப்படி நேரலாம். எட்டாவது பிரிவில். இப்படிப்பட்ட தராசைக் கொண்டு எப்படி சரியான எடையைக் காணலாம் என்பது விவரிக்கப்படும்.

கத்தி விளிம்புகளின் தன்மையும், அவை வீற்றிருக்கும் தட்டின் தரமும் ஒரு தராசின் திட்பத்தை நிர்ணயிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு கத்தி விளிம்பு மழுங்கிவிட்டால், அது தட்டை ஒரு கோட்டில் தொடுவதற்கு மாறாக ஒரு தட்டையான தளத்தில் தொடும். ஆகவே தராசு இப்படியும் அப்படியும் ஊசலாடும் பொழுது, ஒரு நேரத்தில் அத் தளத்தின் ஒரு ஓரத்திலும், மற்றொரு நேரத்தில் மற்றொரு ஓரத்திலும் உத்திரம் அமர்ந்திருக்கும். ஆகையால், நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி மாறும். அதனால் அத் தரா்சின் திட்பம் குறையும். குறிமுள் காட்டுமிடத்தைக் காட்சிப்பதிவு செய்தல் மிக மிக முக்கியமாகும். ஆகையால் தற்காலத்தில் தயாராகும் தராசுகளில் குறிமுள் ஊசலாடுவதைப் பார்க்க வில்லைக் கண்ணாடி (lens) அல்லது நுண்ணோக்கியை பயன்படுத்துகிறார்கள்.

5. பகுப்பாய்வுத் தராசைக் கையாளுவதற்குரிய விதிகள்: (Rules for handling Analytical Balance)

பொருளின் எடையைக் காண முற்படும்பொழுது, பகுப்பாய்வுத்தராசு ஒரு மெல்லினமான கருவி என்பதை மனத்திலிருத்தி அதை வெகு ஜாக்கிரதையாகக் கையாள வேண்டும். தராசு பழுது படாமலிருக்கவும், எடையைப் பிசகில்லாமல் காணவும், கீழ்க்கண்ட விதிகளைக் கட்டாயமாகக் கையாள வேண்டும்.

1. ஒவ்வொரு முறை எடை காண்பதற்கு முன்பு தராசின் நிலை எப்படி இருக்கிறது என்பதைக் கவனி. ஒரு மிருதுவான துடைப்பானால், தட்டுகளிலுள்ள தூசைச் சுத்தப்படுத்து. ஒவ்வொரு முறையும் தராசின் பூஜ்யப் புள்ளியைக் கணக்கிடு.

2. தராசின் நிலையை ஆராயும்பொழுது நீ கண்ட எந்த குற்றங்குறைகளையும், தராசைப் பயன்படுத்தும்பொழுது

ஏற்படும் எந்த குறைகளையும், போக்குவதற்கு நீ முயலக்கூடாது. ஆசிரியரிடம் சொல்லவேண்டும்.

3. நிலைத்து நிற்காமல் ஆடிக்கொண்டிருக்கும் தராசைக் கையால் தொடாதே. பொருளையோ அல்லது படிக்கல்லையோ தட்டில் வைப்பதற்கு முன்பும் அல்லது எடுப்பதற்கு முன்பும், தராசை ஆடாமல் நிலையாக நிறுத்தவேண்டும். அதே போன்று ஏறியை உத்திரத்தின்மேல் நகர்த்துவதற்கு முன்பும் தராசை நிறுத்தவேண்டும். நிறுத்துவதற்குப் பயன்படும் குண்டை மெதுவாகவும், ஜாக்கிரதையாகவும் திருகவேண்டும்.

4. தராசை அதனிடத்திலிருந்து மற்றோரிடத்துக்கு மாற்றாதே.

5. அனுமதிக்கப்பட்ட அளவு எடை (அனேகமாக 100 கிராம்)க்கு மேல்தட்டில் வைத்தால் தராசு கெட்டுவிடும். சந்தேகமாயிருந்தால், முதலில் சரதாரணத் தராசில் நிறுத்து உத்தேசமான எடையைக்கண்டு, எடை குறிப்பிட்ட அளவிற்கு மேல் இல்லை என்று தெரிந்த பிறகு பகுப்பாய்வுத் தராசைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

6. ஈரமானதும், அழுக்கடைந்ததுமான பொருளை தராசில் வைக்காதே. தராசுப் பெட்டியினுள் எப்பொருளையும் சிந்தாதே.

7, எடை காணவேண்டிய பொருளை நேரிடையாகத் தராசுத்தட்டில் வைக்காதே. காகிதத் துண்டுகளையும் பயன்படுத்தாதே. நிறுக்க வேண்டிய பொருளை எடை காணும் சீசா அல்லது சிறிய மூசை அல்லது கடிகாரக்கண்ணாடி அல்லது சோதனைக்குழாய் ஆகிய ஏதாவதொன்றில் வைத்து நிறுக்கவேண்டும்.

8. நீர் உறிஞ்சும் பொருட்கள் அல்லது திரவங்கள் (முக்கியமாக அரிக்கும் ஆவியைக் கொடுக்கும் திரவங்கள்) ஆகியவற்றை காற்றுப்புகாத மூடியுடைய சீசாவில் அதாவது எடை காணும் சீசாவில் வைக்கவேண்டும்.

9. சூடான அல்லது மிகக்குளிர்ந்த பொருட்களை எடை போடாதே. எடை காணவேண்டிய பொருள் தராசின் வெப்ப நிலைக்கு வரும்வரை காத்திருக்க வேண்டும். ஆகவே, ஒரு ஈரம் வாங்கியில் சுமார் 20 நிமிடங்கள் பொருளை வைத்திருந்து பிறகு எடைபோட வேண்டும்.

10. எடை காணும்பொழுது, தராசுப் பெட்டியின் பக்க வாட்டில் உள்ள கதவுகளைத்தான் பயன்படுத்த வேண்டும். தராசையும், நிறுக்கும் பொருளையும், நிறுப்பவரின் காரணமாக

ஏற்படும் வெப்பமாற்றம், நீராவி, கரியமிலவாயு முதலியவற்றி லிருந்து முன் பக்கமுள்ள கதவு காப்பாற்றுமாகையால், அதை எப்பொழுதும் மூடியே வைத்திருக்க வேண்டும்.

11. தராசு, படிக்கற்கள், மற்றும் எடைகள், ஏறி ஆகிய வற்றை விரல்களால் தொடாதே. அதற்கென பயன்படும் இடுக்கியைக் கொண்டு எடைகளை எடுக்கவேண்டும். அதே இடுக்கியைக் கொண்டுதான் ஏறியைக் கொக்கியில் தொங்க விடவும் வெளியில் எடுக்கவும் வேண்டும்.

12. எடைகளைக் குளறுபடியாக வைக்காதே அதனதற்குரிய இடத்தில் அந்தந்த எடையை வைக்கவேண்டும்.

13. எடை காணும்பொழுது ஏற்படும் பிழைகளைக் கூடிய வரைக் குறைப்பதற்கு, அதே எடைகளையும், ஒரே தராசையும் பயன்படுத்த வேண்டும்.

14. தராசு வைத்திருக்கும் பலகையின்மேல் சாயாதே. தராசின் இடம் மாறவும், அதன் கிடைநிலை மாறவும் நேரலாம்.

15. எடைகாணும் பொழுதுமட்டும் தராசு உள்ள அறையில் இருக்கவேண்டும். பக்கத்திலுள்ளவர்களிடம் பேச்சுக் கொடுத் தால், எடையில் பிழை ஏற்படலாம்.

6. எடை காணல் (Weighing)

பூஜ்யப்புள்ளி கண்டுப்பிடித்தல்: முன்பு பார்த்தபடி பூஜ்யப் புள்ளி என்பது, எடைகள் வைக்காத தராசின் அளவு கோலின் மேல் குறிமுள் ஊசலாடி நிலைத்து நிற்கும் புள்ளியாகும். ஒவ்வொரு முறையும் எடைகாணுமுன்பாக தராசின் பூஜ்யப் புள்ளியைக் கண்டு பிடிக்க வேண்டும். ஏனெனில் சாதாரணமான காரணங்களுக்கெல்லாம், இப் புள்ளி இடம் மாறும்.

நடைமுறையில், குறிமுள் ஊசலாடி முடிந்து ஒரு இடத்தில் நிற்கும் வரை பொறுத்திருக்க வேண்டியதில்லை. ஏனெனில் இப்படிச் செய்தால் எடை காணுவதற்கு அதிக கால தாமதம் ஆகும். ஆனல் குறிமுள் அளவுகோல் பட்டையின் இருபுறமும் சென்றுவரும் காட்சிப் பதிவிலிருந்து கணக்கிட்டு விடலாம். உண்மையில் பூஜ்யப் புள்ளியிலிருந்து இரு பக்கங்களிலும் சமமாமக் குறிமுள் விலகுமாதலால், இப் புள்ளியை எளிதில் கணக்கிட்டு விடலாம்.

பூஜ்யப் புள்ளியைக் காணும் விதம் வருமாறு; தராசுப் பெட்டி மூடியிருக்கும் நிலையில், தராசின் நிறுத்தும் குண்டை

இடது புறமாக மெதுவாகத் திருப்பி குறிமுள் இப்படியும் அப்படியும் நகருவதைக் கவனிக்க வேண்டும். நடுப்புள்ளியி லிருந்து இருபுறமும் அதிகமாகப் போனால் பத்து கோடுகள் அல்லது குறைவாகப் போனால் சுமார் நான்கு கோடுகள், குறிமுள் சென்று வரவேண்டும். குறிமுள் எதிர்பார்த்த அளவு வீச்சுடன் நகராவிட்டால், அதை ஆடாமல் நிறுத்திவிட்டு, மீண்டும் ஆடும் படி திருப்ப வேண்டும். நாம் எதிர்பார்த்த அளவுக்கு குறிமுள்ளின் வீச்சு அமைந்து விட்டால், முதலிரண்டு முறை ஊசலாடுவதைப் புறக்கணித்துவிட்டு பிறகு காட்சிப்பதிவு செய்ய வேண்டும். மூன்றாவது ஆட்டத்திலிருந்து இருபுறமும், குறிமுள் தொடும் கடைசி இடத்தைக் குறிக்கவேண்டும். இப்படிக் குறிக்கும் பொழுது, அளவுகோல் பட்டையின் நடுவிலுள்ள கோடு அல்லது அதன் ஓரங்களிலுள்ள கோடுகள் ஆகியவற்றில் ஒன்றை பூஜ்ய மாகக் கொள்ளுவது வழக்கம். முதல் முறைப்படிப் பார்த்தால் பட்டையின் இரு ஓரங்களிலுமுள்ள கோடுகள் 10 என்னும் எண்ணைக்குறிக்கும். ஆகவே குறிமுள்ளின் திசையைக் குறிப்பதற்கு பூஜ்யத்தின் வலப்பக்கத்தை நேர்ப்பக்கமாகவும் இடப்பக்கத்தை எதிர்ப்பக்கமாகவும் கொள்ளப்படுகிறது. அளவுகோல் பட்டையின் ஓர் ஓரத்திலுள்ள கோட்டைப் பூஜ்யமாகக்கொண்டால் எதிர் ஓரத்திலுள்ள கோட்டை 20 ஆவது கோடாகவும், மத்தி பாகத்தை 10 ஆவது கோடாகவும் கொள்ளுவது வழக்கம். எதிர் எண்கள் வைத்துக் கொள்வது இம் முறைக்குத் தேவையில்லை.

பொதுவாகப் பார்த்தால், அளவுகோல் பட்டையின் வலது கோடிக் கோட்டை பூஜ்யமாக வைப்பதுதான் நல்ல முறை ஏனெனில், வலது பக்க தராசுத்தட்டில் படிக்கல் எடையை கூட்டும்பொழுது, நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி அளவுகோல்பட்டையில் மேலும் மேலும் அதிகரிக்கும் திசை நோக்கி நகரத் தொடங்கும். ஆடிக்கொண்டிருக்கும் குறி முள் காற்றின் எதிர்ப்பு விசையினாலும், உராய்வு விசையினாலும் மெதுவாக நிலைத்து நின்று விடுகிறது. பூஜ்யப் புள்ளியைக் காணும்பொழுது, குறிமுள் ஆடுவதற்குள்ள தடையையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளுவதற்கு ஒற்றைப்படையில் மூன்று அல்லது ஐந்து காட்சிப்பதிவுகள் செய்வது வழக்கம்.

பட்டையின் பூஜ்யம் வலப்புறம் இருப்பதாகக் கொள்வோம். காலியாகவுள்ள தராசுத் தட்டுகளைக் கொண்டு கிடைத்த காட்சிப் பதிவுகள் உதாரணத்திற்காகக் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

இடம்	வலம்
$l_1 = 16{\cdot}4$	$l_2 = 4{\cdot}7$
$l_3 = 16{\cdot}2$	
சராசரி 16·3	

ஆகவே, பூஜ்யப்புள்ளி

$$l_0 = \frac{16{\cdot}3 + 4{\cdot}7}{2} = 10{\cdot}5$$

உண்மையான பூஜ்யப்புள்ளி 10·5 என்னும் எண்தான் என்பதை எளிதில் நிரூபிக்க முடியும். குறிமுள் இரு புறமும் ஆடும் அளவைக் கணக்கிட்டால் இம்முடிவு கிடைக்கும்.

வலப்புறம் : 10·5 – 4·7 = 5 8 பிரிவுகள்
இடப்புறம் : 16·3—10·5 = 5·8 பிரிவுகள்

பூஜ்யப் புள்ளியைக் கீழ்க்காணும் வாய்பாடு வழியாகவும் கணக்கிடலாம்.

$$lo = \frac{l_1 + 2l_2 + l_3}{4} = \frac{16{\cdot}4 + (2 \times 4{\cdot}7) + 16{\cdot}2}{4} = \frac{42}{4} = 10{\cdot}5$$

கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் உதாரணத்தில். அளவுக்கோல் பட்டையின் மத்தி பாகத்தை பூஜ்யமாகக் கொண்டு ஐந்து காட்சிப் பதிவுகள் செய்யப்பட்டிருக்கின்றன.

இடம்	வலம்
—5·0	+6·2
—4 6	+5·9
—4·4	
சராசரி—4 7	சராசரி+6·1

$$l_0 = \frac{-4{\cdot}7 + 6\ 1}{2} = +0{\cdot}7$$

இம் முடிவின்படி, பூஜ்யப்புள்ளி, மத்தி பாகத்திற்கு 0·7. பிரிவு வலப்புறம் அமைந்திருப்பது தெரிகிறது. பூஜ்யப் புள்ளிக்கும், பட்டையின் மத்தி பாகத்திற்கு உள்ள இடைவெளி மிகச் சிறியதாயிருப்பதால் அது நம்முடைய முடிவை அதிகமாகப் பாதிக்காது. இடைவெளி பெரிதாயிருந்தால் அதாவது சுமார் இரண்டு பிரிவுகளுக்கு மேல் இருந்தால், தராசை மீண்டும் சரிப் படுத்தவேண்டும். இதற்கு படம்1இல் (4) என்று குறிக்கப்

பட்டுள்ள திருகாணிகள் பயன்படும். இதை மாணவர்கள் செய்யக்கூடாது. ஆசிரியர்தான் தராசைச் சரிசெய்யவேண்டும்.

உத்திரத்தில், பூஜ்யப்பிரிவு மத்தியில் இல்லாமல் இடப்புறம் அமைந்திருந்தால், பூஜ்யப்புள்ளியைக் கணக்கிடுவதற்கு 0·005 கிராம் எடையுள்ள ஏறியை பூஜ்யப்பிரிவின் மேல் வைக்க வேண்டுமென்பது நினைவிலிருக்க வேண்டும். ஏறி இந்த இடத்தில் இருந்தால்தான் இம்மாதிரியான தராசு சமநிலையில் இருக்கும்.

சாதாரணமாகப் பகுப்பாய்வுக்குப் பயன்படும் தராசுகளின் பூஜ்யப்புள்ளி அல்லது நிலைத்து நிற்கும் புள்ளியைக் காண்பதற்கு, 'குறிமுள்ளின் குறைந்த தூரம் ஊசலாடும் முறை' (method of short swings) எளிதாயிருக்கும். இம்முறையின் தத்துவம் என்னவெனில், குறிமுள் சுமார் நான்கு பிரிவுகள் இருபுறமும் ஆடிக்கொண்டிருந்தால் அதன் வீச்சுக்குறைவு மிகச் சிறிதாயிருப்பதால் அதை விலக்கி விடலாம். ஆகவே இடப்புறம் ஒரு முறையும், வலப்புறம் ஒரு முறையும், குறிமுள் ஆடுவதைக் கொண்டு, பூஜ்யப் புள்ளியைக் கூடியவரை பிழையின்றி கணக்கிடலாம்,

எடை காணல்: பூஜ்யப்புள்ளியைக் கண்ட பிறகு எடை காணல் வேண்டும். தராசை நிறுத்திவிட்டு பக்க வாட்டமாயுள்ள கதவுகளைத் திறக்க வேண்டும். எடைகாண வேண்டிய பொருளை, அதன் வெப்பநிலை தராசின் வெப்ப நிலைக்குச் சமமான பிறகு, இடதுபுறத்தட்டின் மத்தியில் வைத்து, இடப்புறக் கதவை அடைக்க வேண்டும். இடுக்கியின் உதவியால் படிக்கற்களை வலப்புறத்தட்டில் வைக்க வேண்டும். சீக்கிரமாக எடை காண வேண்டுமானால், எடைப் பெட்டியில் உள்ள வரிசைப்படியே எடுத்து வைக்க வேண்டும். கண்டபடி எடுத்து வைக்கக் கூடாது.

கீழ்க்கண்ட உதாரணத்தைக் காண்போம். ஒரு எடை போடும் சீசாவை நிறுப்பதாக வைத்துக் கொள்வோம். முதலில் உண்மையிலேயே அதிகமான எடைக்கல், உதாரணமாக 20 கிராம் எடையை வைப்போம். வலப்புறத் தட்டில் எடையை வைத்து, ஆட்டத்தை நிறுத்தும் குண்டைச் சிறிது திருப்பி, குறிமுள் எத் திசையில் நகரத் தொடங்குகிறது என்பதை அறிய வேண்டும். இவ் வுதாரணத்தில் முள், இடப்புறம் நகருகிறது. ஆகவே இந்த எடை மிக அதிகம் எனத் தெரிகிறது. தராசை முதலில் நிறுத்தி விட்டு, அதிலுள்ள எடையை எடுத்துப் பெட்டியில் வைத்துவிட்டு அடுத்த எடையாகிய 10 கிராமை எடுத்து தராசுத் தட்டில் வைக்க வேண்டும். இந்த எடை மிகக் குறைவு எனக் காணப்

படுவதாகக் கொள்வோம். தராசை நிறுத்தி விட்டு மேலும் 5 கிராம் எடையை வலப்புறத் தட்டில் வைக்கவும். இப்பொழுது எடை மிக அதிகம் எனக் கொள்வோம். இந்த 5 கிராம் எடையை எடுத்துவிட்டு 2 கிராம் எடையைப் போடவும். இப்பொழுது எடை மிகக் குறைவு. மேலும் 2 கிராம் எடையைப் போட்டு இப்பொழுதும் மிகக் குறைவு எனக் காண்கிறோம். 5 கிராம் எடை போடும் பொழுது மிக அதிகம் என முன்பே கண்ட படியால், மேலும் 1 கிராம் எடையைக் கூட்டுவது தேவையில்லை. மாறாக, பின்ன எடைகளை முன்பு ஒரு எடைகளைப் போட்ட மாதிரியே பயன்படுத்த வேண்டும் ஒரு கிராமில் நூறில் ஒரு பாகம் அதாவது 10 மில்லிகிராம் எடை வித்தியாசத்தில் தராசு முள் ஊசலாட ஆரம்பித்த பிறகு (எடுத்துக்காட்டாக, 14·78 கிராம் மிகக் குறைவாகவும், 14·79 கிராம் மிக அதிகமாகவும் உள்ள நிலை) ஒரு கிராமில் ஆயிரத்தில் ஒரு பங்கு அல்லது பதினாயிரத்தில் ஒரு பங்கு எடையைக் கணக்கிட ஏறியைப் பயன் படுத்தவேண்டும். ஏறியைப் பயன்படுத்தும் பொழுது தராசின் எல்லா கதவுகளும் மூடியிருக்கவேண்டும். இப் பின்ன எடை களைக் கணக்கிடுவதற்குப் பல வழிகள் உண்டு.

ஒன்றேடொன்று பொருந்தும் முறை 1 ஆவது படத்தில் காட்டியபடு 5 என்று குறிப்பிட்டுள்ள கொக்கியில், ஏறியை மாட்டு. தராசின் கதவுகளை மூடு. தராசு நிலைத்திருக்கும் நிலையில் இருக்கிறதா என்று பார். 11 என்று குறிக்கப்பட்டிருக்கும் கிடைக்கோல் வழியாக வலது புஜத்தின் மத்தியில் ஏறியை வை. 6 என்று குறிக்கப்பட்டிருக்கும் குமிழியைத் திருகி, கொக்கியைத் தூக்கி நகர்த்திவிட்டு, தராசை மெதுவாக ஆடவிட்டு, முள் எந்தப்பக்கம் நகருகிறது என்பதைக் கவனி. எந்தப்பக்கம் முள் அதிகமாக நகருகிறது என்பதைக் கவனித்து, முன்பு சொன்ன கிடைக்கோல் வழியாக ஏறியை முன்னும் பின்னும் நகர்த்து, ஒவ்வொரு தடவையும் தராசை நிலைத்து நிற்க வைத்த பிறகுதான் ஏறியை நகர்த்தவேண்டும். முடிவாக நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி, பூஜ்யப்புள்ளியோடு ஒன்றி விடுவதற்கு எந்த இடத்தில் ஏறியை வைக்க வேண்டுமோ அந்தப் பிரிவைக் கண்டுபிடி. கண்டுபிடித்தபிறகு, எடைப் பெட்டியிலுள்ள

இந்த இரண்டு புள்ளிகளும் எந்த அளவுக்கு ஒன்றி இருக்க வேண்டுமென்பதை தராசின் உணர்வு நுட்பம் தெரிந்திருந்தால் கண்டுப் பிடித்து விடலாம். இரு புள்ளிகளும் ஒன்றியமையாவிட்டால், இதனல் ஏற்படும் பிழை, தராசின் திட்ப எல்லை (precision limit)க்கு அதிகமில்லாமலிருந்தால், அதைத் தள்ளி விடலாம். தராசின் திட்பம் மில்லிகிராமுக்கு மூன்று பிரிவுகள் எனக் கொண்டால், உயர்ந்த பட்ச வேற்றுமையைக் கீழ்க் கண்டவாறு கணக்கிடலாம். ஒரு மில்லிகிராமுக்கு 3 பிரிவுகளானல், 0·2 மில்லிகிராமுக்கு 0·6 பிரிவுகள். இது தராசின் நுட்பததில் ஐந்தில் ஒரு பங்கு ஆகையால், இதைத் தள்ளிவிடலாம்.

வெற்றிடங்களிலிருந்து, பயன்படுத்தபட்ட மொத்த எடையைக் கணக்கிடு. தராசுத் தட்டிலிருக்கும் எடைகளை ஒவ்வொன்ருக, இருக்கி கொண்டு எடுத்து, பெட்டிக்குள் வைத்து, மொத்த எடையை இந்த முறையிலும் கணக்கிடு. இரண்டு தொகைகளும் ஒன்ருக இருக்கின்றனவா என்று பார். பிறகு, உத்திரத்திலுள்ள ஏறி இருக்கும் பிரிவைக் காட்சிப் பதிவு செய். இத் தொகை தசாம்சப் புள்ளிக்கு மூன்று, நான்கு ஆகிய இடங்களிலுள்ள எண்களைக் கொடுக்கும். எடுத்துக்காட்டாக தட்டிலுள்ள மொத்த எடை 14·78 கிராம் என்ருல், உத்திரத்திலுள்ள அளவு கோல் பட்டையில் 44 என்ற பிரிவில் ஏறி அமைந்திருந்தால், மொத்தஎடை, 14·7844 கிராம்கள்.

ஊசலாடும் முறை ஒரு மில்லிகிராம் எடைக்குச் சமமான ஒரு பிரிவு அளவு ஒற்றுமையுள்ள இரண்டு இடங்களில் ஏறியை வை. ஓர் இடத்தில் இருக்கும் பொழுது எடை மிகக் கூடுதலாகவும், மறுஇடத்திலிருக்கும் பொழுது எடை மிகக் குறைவாகவும், இருப்பதாகவும் கொள்ளவும். எடுத்துக்காட்டாக, 14·784 கிராம் மிகக் குறைவாகவும், 14·785 கிராம் மிகக் கூடுதலாகவும் இருப்ப தாகக் கொள்வோம். பொருளின் உண்மையான எடை இரண்டு எடைகளுக்கும் இடையேயுள்ள ஓர் எடையாகும். ஒரு கிராமில் ஆயிரத்தில் ஒன்று, பத்தாயிரத்தில் ஒன்று ஆகிய தொகைகளைக் காண்பதற்கு, ஏறி இவ்விரண்டு இடங்களில் அமைந்திருக்கும் பொழுதும், தராசின் நிலைத்து நிற்கும் புள்ளிகளைக் கணக்கிடு. கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் கிடைத்ததாகக் கொள்வோம்.

	மிகக்குறைந்த எடை (14·784கி) இடம்	வலம்		மிகக்கூடிய எடை (14.785கி) இடம்	வலம்
	13·7	—		15·8	—
	13·5	3·8		15·6	7·7
சராசரி	13·6		சராசரி	15·7	

நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி

$$l_1 = \frac{13\cdot6 + 3\cdot8}{2} = 8\cdot7$$

நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி

$$l_2 = \frac{15\cdot7 + 7\cdot7}{2} = 11\cdot7$$

ஆகவே தராசின் திட்பம் 11·7—8·7 = 3 பிரிவுகள் ஒவ்வொரு பிரிவும் $\frac{1}{3}$ மில்லி கிராமுக்குச் சமமெனத் தெரிகிறது. பூஜ்யப் புள்ளி (l_0) என்பது 10·5 என்ருல், மிகக் குறைவான எடைக்குச் சமமான பூஜ்யப்புள்ளியான 8·7இல் இருந்து 10·5க்கு மாறுவதால் சமநிலை ஏற்படுமாகையால் 10·5—8·7 = 1·8 பிரிவுகள் நகர்த்தப்

படவேண்டும். ஒவ்வொரு பிரிவிற்கும் $\frac{1}{3}$ மில்லிகிராம் தேவையாகையால் 1·8 பிரிவிற்கு $\frac{1}{3}\times 1{\cdot}8 = 0{\cdot}6$ மில்லிகிராம் அல்லது 0·0006கி தேவை எனத் தெரிகிறது. ஆகவே பொருளின் உண்மையான எடை = 14·7846 கிராம்கள்.

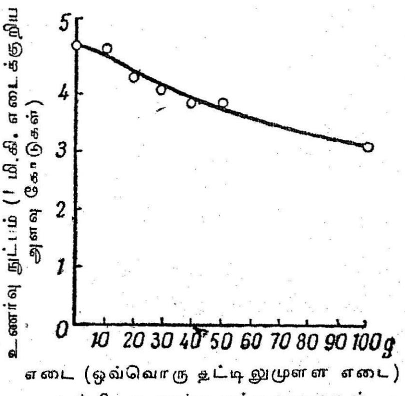
ஒரு அளவுகோல் பிரிவின் மதிப்பை S எனக்கொண்டால், $S = \frac{1}{l_2 - l_1}$, ஆகையால், பொதுவாகக் கணக்கிடும் முறையைக் கீழ்க்கண்டபடி குறிக்கலாம்.

$$x = S\,(l_0 - l_1) \text{ மில்லிகிராம்} \qquad (1)$$

$$x = \frac{(l_0 - l_1)}{(l_2 - l_1)} \text{ மில்லிகிராம்} \qquad (2)$$

இங்கு x என்பது, பொருளின் சரியான எடையைக் காண்பதற்குக் மிகையாகக் கூட்டும் எடையாகும். (மில்லிகிராமில்)

இங்கு இரண்டாவது சமன்பாட்டின்படி. தராசில் எடை பெருகப் பெருக, அதன் திட்பம் குறையும் எனத் தெரிகிறது. ஆகவே ஒவ்வொரு தடவையும், தராசின் திட்பத்தைக் கணக்கிட வேண்டும் அல்லது 0, 10, 20, 30, 40, 50, கிராம் களுக்கு, தராசின் திட்டம் எவ்வளவு என்பதை முன்னதாகவே கணக்கிட்டு வைத்திருக்கவேண்டும். இம்முடிவுகளைக் கொண்டு ஒரு வரைபடம் (படம் 9.) வரைந்து குறிப்பிட்ட எடைக்கு தராசின் திட்பம் எவ்வளவு என்பதைக் கண்டு பிடிக்கவேண்டும்.

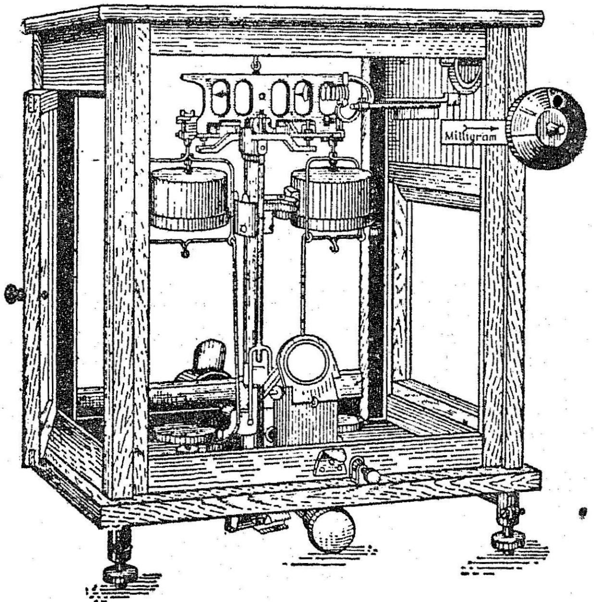


படம் 9. உணர்வு நுட்ப வரைபடம்

முதன் முதலாக ஒரு பொருளின் எடையைக் காண்பதற்கு, ஊசலாடும் முறை நன்கு பயன்படும். மாறுக பொருந்தும் முறை, ஒரு பொருளைப் பல முறை எடை காண வேண்டிய பொழுது நன்கு பயன்படும். (எடுத்துக்காட்டாக சிறு மூசையைச் சூடு காட்டி, மாறுத எடை வரும் வரை நிறுக்கும் பொழுது இரண்டாவது முறை பயன்படும்).

7. தணித்த தராசும் அதன் பயன்களும் (Damped balance)

படம் 10 இல் காட்டியபடியுள்ள தணித்த தராசைக் கொண்டு வெகு சீக்கிரத்தில் பொருட்களின் எடையைக்



படம் 10. A II B-200—தணித்த தராசு

கணக்கிடலாம். இத் தராசின் முக்கியமான அமைப்பு என்ன வெனில், இதில், காற்றுல் தணிக்கப்படும் உபகரணம் உள்ளது. இவ் வுபகரணத்தால், தராசின் உத்திரம் மேலும் கீழும் ஆடுவது வெகுசீக்கிரத்தில் நின்று விடுகிறது. மேலும் இத் தராசில் சிறு எடைகளை வைப்பதற்குத் தானே இயங்கும் சாதனம் பொருத்தப் பட்டிருக்கும். தவிர, குறிமுள்ளின் போக்கைக் காட்சிப் பதிவு செய்வதற்கு சிறப்புச் சாதனமும் இத் தராசில் உண்டு. தணிக்கச் செய்யும் சாதனங்கள், உள்ளே வெறுமையாகவுள்ள இரு அலுமினிய உருளைகள்தான். இவ் வுருளைகள் மேல் பக்கம் மூடியும், அடிப்பக்கம் திறந்தும் இருக்கும். ஒவ்வொரு தட்டின் மேல் பாகத்திலும் உள்ள கொக்கியில் ஒவ்வொரு உருளை மாட்டப் பட்டிருக்கும், சில வகையான தராசுகளில் தகடுகளின் கீழ் பாகத்தில் தொங்க விடப்பட்டிருக்கும் ஒவ்வொரு உருளையும் அதனுடையதைவிட சற்று பெரிய அளவு, விட்டத்தையுடைய

அலுமினிய உருளையினுள் அடங்கி இருக்கும். இப் பெரிய உருளைக்கு மேல் பாகம் திறந்தும் கீழ்ப்பாகம் மூடியும் இருக்கும். பெரிய உருளைகள் தராசின் நடுத் தண்டில் பொருத்தப் பட்டிருக்கும். தராசை அசையாமல் நிறுத்தும் குமிழைத் திருப்பி அசைய விட்டவுடன், சிறிய உருளைகள் பெரிய உருளைகளுக்குள் தராசின் உத்திரம் மற்றும் தட்டுகள் ஆகியவற்றுடன் மேலும் கீழும் ஆடும். இதனால் காற்று உராய்வு உண்டாவதால், ஊசலாடுவது உடனே நின்றுவிடும். பூஜ்யப் புள்ளியில் குறிமுள் நின்றுவிடும் அல்லது தட்டுகளில் எடைகள் இருந்தால் நிலைத்து நிற்கும் புள்ளியில் நின்றுவிடும். வலப்புறமுள்ள கொக்கியின் மேலும், உத்திரத்திற்குச் செங்கோணத் திசையிலும் ஒரு கிடைத் தட்டு உள்ளது. அத் தட்டின் மேல் 10 இல் இருந்து 990 மில்லி கிராம் வரை பின்ன எடைகள் வளையங்கள் வடிவில் தொங்கவிடப் பட்டிக்கின்றன. தராசுப் பெட்டியின் வலப்புறத்தில், கையால் சுற்றும் குமிழ் ஒன்று பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. இதைச் சுழற்றினால் மேலே சொன்ன வளையங்களைப் போன்ற பின்ன எடைகளை, நெம்புகோல் கொள்கைப்படி தட்டில் அமர்ந் திருக்கும்படி மாட்டலாம், இந்தக் குமிழில் இரு புறமும் சுழலக் கூடியதும் அளவு கோடுகள் உள்ளதுமான இரு வட்டத் தகடுகள் பொருத்தப் பட்டிருக்கும். வெளிப்புற வட்டத் தகட்டைச் சுற்று வதன்மூலம் 100, 200, 300 .... 900 மில்லிகிராம் வரை யுள்ள எடை வளையங்களைத் தட்டில் வைக்கலாம். அதாவது 0·1, 0·2, 0·3..... 0·கிராம் எடைகளை வலது புறத்தட்டில் வைப்பதற்குச் சமம் ஆகும் இதே விதமாக, 10, 20, 30 .... 90 மில்லி கிராம் எடைகளை, உள் பக்கமுள்ள வட்டத் தகட்டைச் சுழற்றி, தகட்டில் வைக்கலாம். அதாவது ஒரு கிராமில் நூற்றில் ஒரு பங்கு எடையை வலப்புறத் தட்டில் வைப்பதற்குச் சமம் ஆகும். வட்டத் தகட்டிற்குப் பக்கத்திலுள்ள அசையாத முள்ளைக் கொண்டு தராசுத் தட்டில் உள்ள மொத்த எடையைக் காணலாம். எடுத்துக்காட்டாக, வெளிப்புற வட்டத் தகட்டின் மேல் 8 என்ற எண்ணையும், உட்புற வட்டத் தகட்டின் மேல் 3 என்ற எண்ணையும் அம்புக்குறி காட்டுமானால் தட்டின் மேல் அதாவது வலப்புறத் தராசுத் தட்டில் 830 மில்லிகிராம் அல்லது 0·83 கிராம் எடை உள்ளது எனத் தீர்மானிக்க வேண்டும். மில்லி கிராமும், மில்லி கிராம் பின்னமும் குறிமுள் காட்டும் பிரிவிலிருந்து கணக்கிடப்பட வேண்டும். குறிமுள் நகர்ந்திருக்கும் இடை வெளி யிலிருந்து, மில்லிகிராமும் தசாம்ச மில்லிகிராமும் எவ்வளவு எனக் கணக்கிட வேண்டும். நன்கு ஒளி கொடுக்கப்பட்ட திரையில், குறிமுள் நகர்ந்திருக்கும் இடைவெளி எவ்வளவு என்று பார்க்கலாம். குறிமுள்ளில் பொருத்தப்பட்டிருக்கும் மிகச் சிறிய

அளவு கோல் பட்டையின் உருவத்தை மிகைப்படுத்தி இத் திரையில் காட்டப்படுகிறது. தராசுப் பெட்டியின் பின் பக்கத்தில் வைத்திருக்கும் விளக்கு, திரைக்கு ஒளி கொடுக்கிறது நிறுத்து குமிழியைத் திருப்பித் தராசை நிறுத்தும் பொழுது, இவ் விளக்கு தானாகவே அணைந்துவிடும். தராசுத் தட்டுகளைத் தூக்கும் பொழுது தானாக எரியத் தொடங்கும்.

தராசின் ஒரு தட்டில் 10 மில்லிகிராம் எடை அதிகமாக இருப்பின், சிறு அளவுகோல் பட்டை பொருத்தப்பட்டுள்ள குறிமுள் பூஜ்யத்திலிருந்து சரியாக 10 கோடுகள் தள்ளி நிற்கும் படி, தராசின் உணர்வு நுட்பம் வகை செய்யப்பட்டிருக்கிறது. அதாவது தராசில் எடை எதுவும் இல்லாத போது, பூஜ்யப் புள்ளியின் நிழல், திரையில் உள்ள ஒரு செங்குத்துக் கோட்டில் இணைந்திருக்கும்படி தராசு வகை செய்யப்பட்டிருக்கும். ஆகவே 10 மில்லிகிராம் எடையைப் போட்டால் இக் கோடு அளவுகோல் பட்டையின் பத்தாவது கோட்டுடன் இணைந்திருக்கும்.[1] ஒவ்வொரு அளவுகோல் பிரிவும் ஒரு மில்லிகிராம் எடைக்குச் சமம் எனத் தெரிகிறது. அடுத்தடுத்துள்ள இரண்டு கோடுகளின் இடைவெளி பத்து பாகங்களாகப் பிரிந்திருப்பதால், ஒவ்வொரு சிறு பிரிவும் 0·1 மில்லிகிராமைக் குறிக்கும். ஆகவே திரையிலுள்ள அளவீடுகளிலிருந்து மில்லிகிராம், அதில் பத்திலொன்று, ஆகிய எடைகளைக் கணக்கிடலாம். அதாவது தசாம்ச பின்னத்தில் மூன்றாவதும் நான்காவது எண்களைக் கணக்கிடலாம்.

மேலே கூறிய விவரங்களிலிருந்து, தணித்த தராசைக் கொண்டு, எளிய முறையிலும், வேகமாகவும் பொருட்களின் எடைகளைக் காணலாமெனத் தெரிகிறது. குறிமுள்ளை ஆடவிட்டு, அளவீடுகளைக் குறித்து, பூஜ்யப்புள்ளியைக் கணக்கிடுதல் தேவை யில்லை. ஏறியைப் பயன்படுத்தி மில்லிகிராம், மற்றும் அதில் பத்திலொரு பங்கு ஆகிய எடைகளைக் கணக்கிடும் நீண்ட நேரம் செலவாகும் செயல் இங்கு கிடையாது. இவை எல்லாவற்றையும் திரையில் காணும் ஒரு அளவீட்டைக் கொண்டு கணக்கிட்டு விட முடியும். மேலும், தானேயியங்கும் கருவியைக் கொண்டு, தசாம்சத்தில் முதலிரண்டு எண்களைக் காணலாம். பகுப்பாய்வுத் தராசின் துல்லியமும், தணித்த தராசின் துல்லியமும் சமமா யிருக்கும்.

1 தராசின் உணர்வு நுட்பம் அவ்வப் போது மாறும். உத்திரத்தின் மத்தியில் பொருத்தப்பட்டுள்ள செங்குத்தான கம்பியில் உள்ள திருகாணியைச் சுழற்றி அதை மறுபடியும் சரிப்படுத்தலாம். இப்படி சரிப்படுத்துதலை மாணவர்கள் ஒரு போதும் செய்யக் கூடாது.

தொழிற்சாலைகளில், உற்பத்தியைக் கட்டுப்படுத்துவதற்கு, வெகு சீக்கிரமாக பகுப்பாய்வு செய்வது முடிவுகளைக் கொடுப்பது முக்கியமாகையால், தணித்த தராசுகள் மிகவும் பயன்படுகின்றன.

தணித்த தராசில் எடை காணல்

1. முதலாவதாக, விளக்கு எரிவதற்கு மின் சக்தியை இணை.

2. பூஜ்யப் புள்ளியின் இடத்தைச் சோதனை செய்து சரி பார். இதைச் செய்வதற்கு, தராசுப் பெட்டியைத் திறக்காமல், நிறுத்து குமிழை மெதுவாகத் திருகிக் கொண்டு வா. இப்படிச் செய்தால், விளக்கு தானே எரியத் தொடங்கும். குறிமுள்ளுடன் பொருத்தப் பட்ட அளவுகோலின் நிழல் பெரிதாக்கப்பட்டு, திரையில் தெரியும். குறிமுள் நகரும் பொழுது, அளவுகோல் பட்டையின் உருவமும் திரையில் நகரும். ஆயினும் தராசில் பொருத்தப் பட்டிருக்கும், தணிக்கும் விசை, குறிமுள்ளைத் திடிரென நிறுத்தி விடுமாகையால், திரையிலுள்ள நிழலும் நின்றுவிடும். தட்டுகளில் எடையில்லாத நிலையில், பூஜ்யப்புள்ளி, திரையிலுள்ள செங்குத்துக் கோட்டுடன் இணைந்திருக்க வேண்டும். அப்படி இல்லாவிடின், தராசுப் பெட்டிக்கு வெளியில் உள்ள நிறுத்து குமிழுக்கு மேலேயுள்ள, ஒழுங்கு செய் கருவியைச் சுழற்றி, பூஜ்யப்புள்ளி செங்குத்து கோட்டுடன் இணையும்படிச் செய்ய வேண்டும்.

3. நிறுக்க வேண்டிய பொருளை இடப்பக்கத்துத் தட்டிலும், எடைகளை வலப் பக்கத்துத் தட்டிலும் வை. தட்டிலுள்ள முழு கிராம் எடை எவ்வளவு என வழக்கமாகக் காணும் முறைப்படிக் கணக்கிடு. அதாவது பொருளின் எடையை ஒரு கிராம் அளவு அருகாமைக்கு கணக்கிடு.

4. தராசுப் பெட்டியை மூடிவிட்டு, கிராமில் பத்தில் ஒரு பங்கு, நூறில் ஒரு பங்கு ஆகியவற்றை எவ்வளவு எனக் கணக்கிடு. இதைச் செய்வதற்கு, வெளியிலுள்ள வட்டவடிவத் தட்டை சுழற்றினல், பின்ன எடைகள் வைக்கப்பட்டு, தட்டிலுள்ள நிலையான அம்புக் குறியின் எதிரில் பல எண்கள் வரும். ஒவ்வொரு முறையும், குறிமுள் எப் பக்கம் நகருகிறது எனப் பார்க்கவும். தட்டில் எடையை வைக்கும் பொழுதும், தட்டிலிருந்து எடையை எடுக்கும் பொழுதும் செய்வதைப் போலவே, ஒவ்வொரு முறையும், வட்ட வடிவத் தட்டைச் சுழற்றும் பொழுதும், தராசை நிறுத்த வேண்டும். கிராமில் பத்திலொரு பங்குக் கணக்கைக் கண்டவுடன், கிராமில் நூற்றிலொரு பங்கு எவ்வளவு என்று உட் பக்கத்துத் தகட்டைச் சுழற்றி மேலே சொன்ன வகையில் கணக்கிட வேண்டும்.

(5) மேற்கூறியபடி 0.01 கிராம் அளவுக்கு ஏறத்தாழ எடையைக் கணக்கிட்ட பிறகு, நிறுத்து குமிழைச் சுழற்றி, குறி முள் ஆட்டம் நின்றவுடன் திரையில் உள்ள செங்குத்துக் கோட்டுடன் இணைந்திருக்கும் அளவீடு எவ்வளவு எனப்பார். முழு மில்லிகிராம் எடைகளைக் குறிக்கும், பெரிய கோடுகள் கூட்டல்குறி அல்லது கழித்தற்குறிகளைப் பெற்றிருக்கும். கூட்டற் குறியானால், தராசிலுள்ள எடையுடன், இக் குறி காட்டும் எடையையும் கூட்டவேண்டும். மாறாக, கழித்தற்குறியானால் தராசிலுள்ள எடையிலிருந்த இக்குறி கொண்ட எடையைக் கழிக்க வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டாக, தராசிலுள்ள எடை 11·83 கிராம், திரையில் கண்ட அளவீடு 2·7 மில்லிகிராம் (0·0027 கிராம்) இவ்வளவீடு கூட்டற்குறி கொண்டதாயிருந்தால், பொருளின் எடை.

11·83+0·0027=11·8327 கிராம்கள் ஆகும், மாறாக, அளவீடு, கழித்தற்குறியுள்ளதாயின், பொருளின் எடை 11·83—0·0027= 11·8273 கிராம்கள் ஆகும்.[1] எடை கண்டு முடிந்தவுடன், தட்டிலிருந்து எடையையும் பொருளையும் வெளியிலெடு. பின்ன எடைகளை எடுப்பதற்கு இரண்டு வட்ட வடிவத் தட்டுகளிலுமுள்ள பூஜ்யக் கோடுகளையும், அம்புக்குறிக்கு நேரே வரும்படிச் சுழற்றவும்.

8. ஒன்றுக்கொன்று மாறுபட்ட நீளமுடைய புஜங்களினால் உண்டாகும் பிழையை அகற்றல். வெற்றிடத்தில் ஒரு பொருளின் உண்மையான எடையைக் கணக்கிடல் (Elimination of the effect of unequal arm length. Reduction of the weight of an object to its true value in a vacuum)

நேரிடையாக நிறுக்கும் பொழுது ஒரு பொருளின் உண்மையான எடையை அதாவது பொருண்மையைக் (Mass) காண முடியாது. இதற்கு இரண்டு காரணங்கள் உள்ளன. ஒன்று தராசின் உத்திரத்தின் புஜங்கள் ஒன்றுக்கொன்று மாறுபட்ட நீளமுடையனவாயிருத்தல். இரண்டாவது, காற்றுள்ள இடத்தில் நிறுக்கும் பொழுது, பொருளின் எடை, வெற்றிடத்திலுள்ள எடையைவிடச் சிறிது குறைந்திருக்கும்.

1 அளவீடு 5மி.கிராமுக்கு அதிகமாயின், நேர்க்குறியுள்ளதானால், வலப்புறமுள்ள எடையில் 10 மி. கிராம் கூட்டியும் எதிர்க்குறியுள்ளதாயின் 10. மி.கி குறைத்தும் மேலும் துல்லியமான முடிவை அடையலாம். புதிய அளவீடு எடுத்து பொருளின் எடையைக் கணக்கிடவேண்டும்.

அனேகமாக எல்லா நேரங்களிலும், இவ்விரண்டு காரணங்களால் உண்டாகும் பிழையைப் பொருட்படுத்துவதில்லை. ஏனெனில், இப் பிழைகள், பொருளின் எடையின் (9) மேலும், கூறுகளின் அளவின் (a) மேலும் ஒரே விதமாக சார்ந்திருப்பதால், ஒன்றுக்கொன்று சரியாகி விடுகின்றன. ஆகையால் முடிவாகக் கிடைக்கும் விடை இவற்றுல் பாதிக்கப்படுவதில்லை. அதாவது, கூறுகளின் சதவிகிதம் பாதிக்கப்படுவதில்லை. சதவிகித அளவைக் கீழ்க்கண்ட வாய்ப்பாட்டின் மூலம் காணலாம்.

$$p=\frac{a}{q}\times 100\%$$

தராசின் புஜங்கள் மாறுபட்ட நீளமுடையனவாயிருந்து, அதனுல் எடைகள் (aயும் qவும்) ஒரு சதவிகிதம் உண்மையான அளவிலிருந்து குறைந்திருப்பதாகக் கொண்டால் நாம் காணும் முடிவு, இத் திருத்தத்தை எடுத்துக் கொண்டாலும், கொள்ளா விட்டாலும், ஒரே விதமாகத்தானிருக்கும். கீழ்க்கண்ட சமன் பாட்டைக் கொண்டு இம் முடிவைக் காணலாம்.

$$p=\frac{a+0{\cdot}01a}{q+0{\cdot}01q}\times 100=\frac{1{\cdot}01a}{1{\cdot}01q}\times 100=\frac{a}{q}\times 100\%$$

ஆயினும் சில வேளைகளில் ஒரு பொருளின் உண்மையான எடையைக் காணவேண்டியது அவசியமாகிறது. இதனுல் தராசின் புஜங்கள் ஒன்றுக்கொன்று அளவில் ஏறத்தாழ இருப்பதால் உண்டாகும் பிழையையும், காற்றில் நிறுப்பதால் உண்டாகும் பிழையையும் ஒதுக்கித் தள்ளமுடியாது, எடுத்துக் காட்டாக, எடைகளை அளவுத் திருத்தம் (Calibration) செய்யும் பொழுதும், வாயுக்கள், திரவங்கள் ஆகியவற்றை அளக்கும் கலங்களின் உண்மையான பருமனைக் காணும் பொழுதும், தனிமங்களின் அணுஎடை எண்களைக் கணக்கிடும் சோதனை களிலும் இப் பிழைகளை ஒதுக்கித் தள்ளக்கூடாது.

சில வேளைகளில் பகுப்பாய்வு செய்யும் சோதனைகளிலும்கூட பொருட்களின் உண்மையான எடையைக் காண்பது அவசியமா கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் நைட்ரேட்டிலிருந்து, நைட்ரஜன் எவ்வளவு கிடைக்கும் என்பதை, கீழ்க்காணும் சமன் பாட்டின்படிக் கிடைக்கும் நைட்ரிக் ஆக்சைடின் பருமனை அளந்து காணலாம்.

$$NaNO_3 + 3FeCl_2 + 4HCl \longrightarrow 3FeCl_3 + NaCl + 2H_2O + NO\uparrow$$

நைட்ரிக் ஆக்சைடின் அளந்தறிந்த பருமனிலிருந்து அதன் எடையைக் கணக்கிடலாம். இங்கு நிறுப்பதால் உண்டாகும்

பிழையை ஈடு செய்யவில்லையாதலால், சோடியம் நைட்ரேட்டின் உண்மையான எடை தெரிந்திருக்க வேண்டியது அவசியமாகிறது. நிறுக்கும் பொழுது உண்டாகும் பிழைகளை எவ்வாறு அகற்றுவது எனக் காண்போம்.

தராசின் புஜங்கள் நீளத்தில் ஒன்றுக்கொன்று வேறுபட்டிருந்தால் உண்டாகும் பிழையைத் திருத்துதம்.

நாம் இயற்பியலில் படித்தபடி, தராசு என்பது சமநீளமுள்ள இரு புஜங்களைக் கொண்ட முதல் வரிசை நெம்புகோல் ஆகும். மேலும், தராசின் புஜங்கள் சமநீளமுள்ளவைகளாக இருந்தால் தான், அது பிழையற்றது எனக் கொள்ளலாம். ஆனால் நடைமுறையில் இவ்வாறு அமைவது கிடையாது. ஆகவே தராசின் புஜங்கள் ஒன்றுக்கொன்று வேறுபட்ட நீளமுள்ளவைகளாகத் தான் இருக்குமெனக்கொள்ளவேண்டும். இக் காரணத்தால் பொருளின் எடை வேறுபடுவதைக் போக்க வேறு தனி எடை காணும்முறைகளைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

இரட்டை எடைகாணும் முறை (Double Weighing)

இம் முறையில் முதலில் பொருளை இடது தட்டிலும், எடைகளை வலது தட்டிலும் வைக்கவேண்டும். பொருளின் எடை P_1 எனக்கொள்வோம். அடுத்து, பொருளை வலது தட்டிலும் எடைகளை இடது தட்டிலும் வைத்து மீண்டும் எடை காணவேண்டும். தராசின் இரண்டு புஜங்களும் சம நீளமுள்ளவையானல், இரண்டாவதாகக் கண்ட எடை முதலாவதாகக் கண்ட எடைக்கு சமமாயிருக்கும். ஆயினும் நடைமுறையில் நீளம் வேறுபட்டிருக்குமாகையால், இரண்டாவது கண்ட எடை P_2 என்க் கொள்வோம்.

பொருளின் உண்மையான எடை P எனவும், புஜங்களின் நீளம் l_1 l_2 எனக் கொண்டால், நெம்புகோல் விதிப்படிக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாடுகளை அடையலாம்.

$l_2 P = l_1 P_1$ (முதல் முறை எடை கண்டபடி)
$l_1 P = l_2 P_2$ (இரண்டாவது முறை எடைகண்டபடி)

இந்த இரண்டு சமன்பாடுகளையும் பெருக்கினல்,

$$l_1 l_2 P^2 = l_1 l_2 P_1 P_2$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. ஆகவே,

$$P = \sqrt{P_1 P_2}$$

என்று தெரிகிறது. ஆகவே பொருளின் உண்மையான எடை, காற்றில் நிறுக்கும் பொழுது, இரு எடைகளின்

பெருக்குச் சராசரியாகும் (Geometric mean). P_1 மற்றும் P_2 ஆகியவை மதிப்பில் அனேகமாகச் சமமாயிருப்பதால் பெருக்குச் சராசரியும் கூட்டுச் சராசரியும் (arithmatic mean) சமமெனக் கொள்ளலாம். ஆகவே,

$$P = \frac{P_1 + P_2}{2}$$

என்ற எளிதான முடிவு கிடைக்கிறது.

ஈடு செய்யும் முறை: இம் முறையில் நிறுக்கவேண்டிய பொருளை ஒரு தட்டில் வைத்து, மறு தட்டில் ஏதாவது வேறு பொருளை வைத்து எடையை ஈடுசெய். பிறகு, பொருளைத் தட்டிலிருந்து எடுத்துவிட்டு, அந்த இடத்தில் எடைகளை முன்னால் கண்ட நிலைத்திருக்கும் புள்ளிவரும் வரை வைத்து, பொருளின் எடையைக் காணலாம். பொருளையும், எடையையும் ஒரே தட்டில் வைத்து நிறுத்திருப்பதால், தராசின் புஜயங்கள் வேறு பட்ட நீளமுடையனவாயிருப்பினும், அதனால் பிழை ஏற்படாது. மேலும் பொருளின் எடையை நேரிடையாகவே கண்டோம்.

மெண்டலிவ் அவர்களின் முறை

தராசில் நிறுக்கக்கூடிய உயர்ந்த அளவு எடைக்குச் சற்று குறைவான அளவு எடையுள்ள ஏதாவது பொருளை ஒரு தட்டிலும் அதைச் சமன் செய்யும் வகையில் எடைகளை மறுதட்டிலும் வைக்கவும். எடையுள்ள தட்டில் நிறுக்க வேண்டிய பொருளை வைத்து, முன் கண்ட நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி வரும் வரை, சிறிது, சிறிதாக எடையை எடுக்கவும். தட்டிலிருந்து எடுத்திருக்கும் எடையின் அளவு, பொருளின் எடையாகும்.

ஒரு பொருளின் காற்றில் கண்ட எடையிலிருந்து அதன் எடையைக் கணக்கிடல்.

ஆர்க்கிமெடீஸ் விதியின்படி, நிறுக்கும் பொருளும், எடைகளும், காற்றில் இருக்கும் பொழுது, அவற்றின் பருமனளவுக்குச் சமமான காற்றின் எடையை இழந்து விடுகின்றன. பொருளின் பருமனும், எடைகளின் பருமனும் வெவ்வேறு அளவாகையால், அவை இழக்கும் எடையின் அளவும் வெவ்வேறாகத் தானிருக்கும். இக் காரணத்தாலும் எடை காணும் பொழுது பிழையேற்படலாம். பொருளின் உண்மையான எடையைக் காண்பதற்கு ஒரு திருத்தம் தேவைப்படுகிறது. பொருளின் பருமனுக்கும் எடையின் பருமனுக்குமுள்ள வேறுபாட்டை, d_a என்னும் காற்றின் அடர்த்தியால் பெருக்கினால், இத் திருத்தம் எவ்வளவு எனத் தெரியும். பொருளின் எடை அதாவது படிக்கற்களின்

எடைக் காற்றில் p எனவும், d_{ob} மற்றும் d_w ஆகியவை பொருள் மற்றும் படிக்கற்கள் ஆகியவற்றின் அடர்த்திகள் எனவும் கொள்வோம். அப்படியானல்,

$$P_o = P + d_a\left(\frac{P}{d_{ob}} - \frac{P}{d_w}\right) \quad (1)$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. இங்கு p_o என்பது பொருளின் வெற்றிடத்து எடையாகும்.

d_a என்னும் காற்றின் அடர்த்தி, அதன் வெப்பநிலை, அழுத்த நிலை, ஈரப்பதன் ஆகியவற்றைப் பொருத்திருக்கும். ஒரு தனி வாய்ப்பாட்டின் வழியாக அதை அடையலாம். ஆயினும் சாதாரண பகுப்பாய்வுச் சோதனைகளுக்கு இது தேவையில்லை. $d_a = 0{\cdot}0012$ என்ற முடிவு சாதாரண சோதனைகளுக்குப் போது மான ஒன்ருகும். எடைக்கற்களின் அடர்த்தி, பித்தளைக்கு 8·4, அலுமினியத்திற்கு 2·6ஆகும்.

பொருளின் காற்றில் கண்ட எடையை, வெற்றிடத்தில் உள்ள எடைக்கு திருத்தியமைப்பதற்கு கீழ்க்கண்ட இரண்டு உதாரணங் கள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

எடுத்துக் காட்டு-1 ஒரு சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவின் எடை (காற்றில்) 0·5000 கிராம். அதன் அடர்த்தி 5·6 வெற்றிடத்தில் அதன் எடையைக் காண்க.

விடை: அலுமினிய படிக்கற்கள் பயன் படுத்தப்பட்டுள்ளன வாதலால் முதலாவது சமன்பாட்டின்படி,

$$p_o = 0{\cdot}5000 + 0{\cdot}0012\left(\frac{0{\cdot}5}{5{\cdot}6} - \frac{0{\cdot}5}{2{\cdot}6}\right) = 0{\cdot}5000 - 0{\cdot}00012$$
$$= 0{\cdot}49988 \text{ கிராம்.}$$

இம் முடிவின்படி, காற்றில் நிகழும் மிதவையினுல் எடைக் குறைவு, தராசின் திட்ப எல்லைக்குட்பட்டிருப்பதால் இதை விட்டு விடலாம். அதிகமான எடையுள்ள பொருட்களை நிறுக்கும் பொழுது, அதாவது முகத்தலளவைகளை அளவுத் திருத்தம் செய்யும் பொழுது, இம் மாதிரியான பிழை பெரிதாகி விடுவதால் அதைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும்.

எடுத்துக் காட்டு-2 ஓர் அளக்கும் கருவி நிறைய உள்ள நீரின் எடை 250·8 கிராம்கள். அதன் வெப்பநிலை 20°செ. நீரின் எடையை, வெற்றிடத்தில் கணக்கிடு.

விடை: பித்தளைப் படிக்கற்கள் பயன்படுத்தப்பட்டன 20° வெப்பநிலையில் நீரின் அடர்த்தி 0·9982 ஆகும். ஆகவே,

$$p_0 = 250{\cdot}80 + 0{\cdot}0012\left(\frac{250{\cdot}80}{0{\cdot}9982} - \frac{250{\cdot}80}{8{\cdot}4}\right) = 250{\cdot}80 + 0{\cdot}27$$
$$= 251{\cdot}07 \text{ கிராம்கள்.}$$

இங்கு தண்ணீரின் எடை காற்றில் இருந்ததை விட 0.27 கிராம் அதிகமாகியிருக்கிறது. இவ்வேறுபாடு, மிகக் குறைவு என்று தள்ளி விடமுடியாது. நாம் பயன் படுத்திய தராசு 0.01 கிராம் அளவுக்குத்துல்லியமாக நிறுக்கக் கூடியதாயிருப்பினும், எடையில் 0.27 கிராம் வேறுபாடு வந்திப்பதைக் காண்க.

9. படிக்கற்களை எடைத்திருத்தம் செய்தல் (Calibration of weights)

பகுப்பாய்வுக்குப் பயன்படும்படிக் கற்களின் திட்பம் மிக உயர்ந்த நிலையிலுள்ளதாயினும், காலம் போகப் போக எடை சிறிதுமாறும். ஆகவே அவ்வப்பொழுது படிக்கற்களை சோதனை செய்வது அல்லது எடைத் திருத்தம் செய்வது வழக்கம். எடையின் தனித்திட்பத்தைக் காட்டிலும், மற்றொன்றுடன் ஒப்பிடும் திட்பம்தான் முக்கியமானது. அதாவது, குறிப்பிட்ட எடைப் பெட்டியிலுள்ள எல்லா படிக்கற்களும் ஒன்றுக்கொன்று பொருத்தமுள்ளதாக இருத்தல்வேண்டும். மேலும் சொன்னால், ஒரு கிராம் எடை, 0·5 கிராம் எடையைப் போல் சரியாக இரண்டு பங்கு இருத்தல்வேண்டும். 0·2 கிராம் எடையைப் போன்று சரியாக ஐந்து பங்கு இருத்தல்வேண்டும். ஒரு பெட்டியில் வழக்கமாகவுள்ள எடைகளின் (அதாவது, இரண்டு எண்கள் கொண்ட எடைகள் ஒரு ஜோடியும், ஒன்று என்ற எண்ணைக் கொண்ட எடைகள் மூன்றும்) மேல் அவற்றிற் கொத்த புள்ளிகளை, ஒன்று அல்லது இரண்டு என்று வைப்பது வழக்கம். மற்றவை புள்ளிகளில்லாமல் விட்டு விடப்படும். எடைகளைத் திருத்தம் செய்யும் பொழுது, தராசின் புஜயங்கள் வேறுபட்ட நீளமுடையன வாயிருப்பதாலுண்டாகும் பிழையை நீக்கவேண்டும். இரட்டைமுறை நிறுத்தல் வழியாக இதைச் செய்யலாம். கீழ்க்கண்ட முறையில் எடைத் திருத்தத்தைச் செய்யலாம். ஏறியின் எடையை சரியாக 0·01 கிராம் என முதலில் எடுத்துக்கொள். பிறகு மற்ற எல்லா எடைகளையும் இந்த எடையுடன் ஒப்பிட்டுப்பார் (அட்டவணை-I)

முதலில் 0·01 கிராம் எடை சோதிக்கப்படுகிறது. முதலில் இந்த எடையை இடது தட்டில் வை. ஏறியை வலப்புற புஜத்தில் 10வது கோட்டில் வை. குறிமுள்ளின் ஆட்டத்தைக் குறித்து நிலைத்து நிற்கும் புள்ளியைக் கணக்கிடு. இதன் அளவு 9·8 எனக் கொள்வோம். (l_1) புஜங்களின் வேறுபட்ட நீளத்தைச் சரி

கட்டுவதற்கு, எடையை வலப்புறத்தட்டிற்கு மாற்றி ஏறியை இடப்புற புஜத்தின் 10ஆவது கோட்டிற்கு மாற்று. இப்பொழுது நிலைத்து நிற்கும் புள்ளியைக் கணக்கிடு. இப்பொழுது அதன் மதிப்பு 10·3 (l_2) எனக்கொள்வோம். சரிபார்க்கும் எடை (P_1)க்கும், ஏறியின் (P_2) எடைக்குமுள்ள வேறுபாட்டை மில்லி கிராமில் கீழ்க்கண்டபடிக் காட்டலாம்.

$$P_1 - P_2 = \tfrac{1}{2}(l_2 - l_1) S$$

இங்கு S என்பது அளவு கோலிலுள்ள கோட்டின் மதிப்பாகும். எடுத்துக்காட்டாக, தராசின் உணர்வு நுட்பம் ஒரு மில்லி கிராமுக்கு நான்கு பிரிவுகள் என்றால், Sஇன் மதிப்பு கீழ்வருமாறு. $S = \frac{1}{4} = 0.25$ மில்லிகிராம்/பிரிவு மேலும், $P_1 - P_2 = \frac{1}{2}$ (10·3—9·8) 0·25 = + 0·06 மி.கிராம் ஆகவே, 10 மில்லிகிராம் எடை, ஏறியை விட 0·06 கிராம் அதிகமாயிருப்பது தெரிகிறது. அதாவது P_1 = 10·06 மிகி = 0·01006 கிராம். 20 மி. கிராம் எடையை அடுத்துச் சோதனையிடு அதை இடப்பக்கத்துத் தட்டில் வை. சற்றுமுன் திருத்தம் செய்த 10 மில்லிகிராம் எடையை வலது தட்டில் வை. மேலும் அதே ஏறியை வலது புஜத்தில் 10 ஆவது பிரிவில் வை. இப்பொழுது நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி (l_1) = 10·5 பிரிவுகள் எனக்கொள்வோம். எடைகளையும், ஏறியையும் இடம் மாற்றி வைத்து மீண்டும் நிலைத்து நிற்கும் புள்ளியைக் (l_2) கண்டுபிடி. இதன் மதிப்பு 9·5 பிரிவுகள் எனக் கொள்வோம் ஆகவே 20 மில்லிகிராம் எடை (P_1)க்கும் 10 மில்லி கிராம் எடை + ஏறி ஆகியவற்றின் கூட்டுத்தொகை (P_2)க்குமுள்ள வேற்றுமை, $P_1 - P_2 = \frac{1}{2}$ (9·5—10·5) 0·25 = —0·12 மி.கி 10 மி.கிராம் எடையின் உண்மையான எடை 10·06 மி.கி. ஆகையால், 20மி·கி எடையின் உண்மையான எடை: P_1 = 10 + 10·06—0·12 = 19·94 மி·கி = 0·01994 கி. ஆகும். இரண்டாவது 20மி·கி எடையின் உண்மையான எடை பிறகு காணப்படுகிறது. முன்னால் உண்மையான எடை கண்டுபிடிக்கப் பட்ட 20 மி·கி. எடையுடன், மேலே விவரித்த முறைப்படி இந்த 20 மி.கி. எடையை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவும். 50 மி.கி. கிராம் எடையை, மேலே கண்ட மூன்று எடைகளையும் சேர்த்து ஒப்பிட்டுப்பார். 20 மி·கி.+20 மி.கி. + 10 மி.கி .... இவ்விதமாகப் பெட்டியிலுள்ள எல்லாப் படிக்கற்களுக்கும் உண்மையான எடையைக் காணவும். இங்கு ஏறியின் உண்மையான எடை 10மி.கி. என ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது.

இம் முடிவை அட்டவணை I காட்டுகிறது. நடைமுறையில் அடிக்கடி பயன்படும் ஏறியின் எடை சிறிது மாற்றம் அடைந்

அட்டவணை 1

Example of Weight Calibration[1]

P_1	P_2	l_1 div.	l_2 div.	S mg/div.	P_1–P_2 mg	P g	△ mg
Rider	(10 mg)	—	—	—	—	**0·01000**	0·00
10 mg	Rider	9·8	10·3	0·25	+0·06	0·01006	+0·06
20 mg	10 mg+rider	10·5	9·5	0·25	—0·12	0·01994	—0·07
20· mg	20 mg	9·8	10·3	0·25	+0·06	0·02000	—0·01
50 mg	10 mg 20 mg 20· mg	10·1	9·9	0·25	—0·03	0·04997	—0·05
100 mg	10+20+20·+50 mg	9·6	9·8	0·25	+0·03	0·10000	—0·04
200 mg	100+50+20+20·+ +10 mg	9·2	10·0	0·25	+0·10	0·20007	—0·01
200· mg	200 mg	10·3	9·4	0·25	—0·11	0·19996	—0·12
500 mg	100+200+200· mg	9·5	10·3	0·25	+0·10	0·50013	—0·07
1 g	100+200+200·+ +500 mg	9·2	10·7	0·25	+1·19	1·00035	—0·04
1· g	1 g	10·0	10·0	0·25	0·00	1·00035	—0·04
1·· g	1 g	10·0	10·0	0·25	0·00	1·00035	—0·04
2 g	1+1· g	10·1	10·0	0·25	—0·01	2·00069	—0·09
5 g	1+1·+1··+2 g	10·2	10·4	0·25	+0·03	5·00177	—0·19
10 g	1+1·+1··+2+5 g	9·0	12·2	0·26	+0·41	**10·00392**	0·00
10· g	10 g	10·3	11·0	0·26	+0·09	10·00401	+0·09
20 g	10+10· g	9·9	12·4	0·29	+0·36	20·00829	+0·45
50 g	1+1·+1··+2+5+ +10+10·+20 g	9·6	11·6	0·37	+0·37	50·02010	+0·50

1 E. Alexeyevsky, R. Golds and A. Musakin, Quantitative Analysis, Goskhimizdat, 1957.

திருக்க வாய்ப்பு இருக்குமாகையால், அதிக எடையுள்ள படிக் கல்லை, (10கி அல்லது 20கி) உண்மையான எடையுள்ளவையாக எடுத்துக் கொண்டு திருத்தம் செய்வது வசதியாயிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக 10கி எடையை (உண்மையில் 10·00392 கி என்று கண்டது) உண்மையில் 10 கி எனக்கொண்டால், மற்றெல்லா எடைகளையும் இந்த விகிதத்தில் திருத்தம் செய்ய வேண்டும். அதாவது 10:10·00392 என்ற விகிதத்தில் திருத்த வேண்டும். திருத்தம் எவ்வளவு என்று கண்டு (அட்டவணையின் கடைசி பத்தி) எடைகளில் காட்டப்பட்ட மதிப்புடன் கூட்ட வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக், 5கி + 2கி + 1கி+ 1கி + 0·2கி +0·02கி + 0·02கி ஆகிய எடைகள் பயன்படுத்தப்பட்டால், மொத்தமாகச் செய்யவேண்டிய திருத்தம்=—(0·19—0·09—0·04 —0·04—0·01—0·07—0·01)= — 0·45மி கி =—0·00045கி ஆகவே

பயன்படுத்தப்பட்ட மொத்த எடைகளின் உண்மையான எடை $=9{\cdot}24-0{\cdot}00045$கி $=9{\cdot}23955$கி $9{\cdot}2395$கி.

இந்த திருத்த அட்டவணை. எடைப் பெட்டியிலாவது, தராசுக்குப் பக்கத்திலுள்ள சுவரிலாவது பொருத்தப்பட்டிருக்க வேண்டும்.

10. அளவறி பகுப்பாய்வு சோதனைச்சாலை வேலைகளைப்பற்றி பொதுவான சில வாதங்கள் (General comments on work in a laboratory for qnantitative analysis)

அளவறி பகுப்பாய்வு சோதனைச்சாலையில் வேலையைத் துவர்கும் ஒவ்வொரு மாணவனும், தான் ஒரு திட்பசோதனைச் சாலையில் வேலை செய்கிறேன் என்ற எண்ணத்தையும், மிகவும் கஷ்டப்பட்டுக் கிடைத்த முடிவுகள் சிறிது பிழை ஏற்பட்டாலும் பெரிதும் பாதிக்கப்படும் என்ற எண்ணத்தையும் எப்பொழுதும் கொள்ளவேண்டும். முறையானதும், சுத்தமானதுமான வேலைகளைக் கையாள வேண்டுமென்ற விதிகளை எப்பொழுதும் கையாள வேண்டும் என்பது மிகவும் முக்கியமாகும். வேலை செய்யுமிடத்தை எப்பொழுதும் சுத்தமாகவும். ஈரமில்லாமலும் வைத்துக் கொள்ளவேண்டும். தேவையற்ற பொருட்களை அங்கு குவித்து வைக்கக்கூடாது. அவ்வப்பொழுது நடந்து கொண்டிருக்கும் வேலைக்குத் தேவையான பொருட்கள் மட்டும் மேஜை மேல் இருக்கவேண்டும். மற்ற பொருட்கள் எல்லாம் அகற்றப் படவேண்டும்.

குறிப்பிட்ட சோதனைக்குத் தேவையான பாத்திரங்களை முதலில் தேர்ந்தெடுத்து அவற்றை நன்கு கழுவி சுத்தம் செய்ய வேண்டும். ஒவ்வொரு பொருளாக எல்லாவற்றையும் வரிசையாக அடுக்கி வைக்க வேண்டும். அப்படிச் செய்தால்தான் மாணவனோ அல்லது பக்கத்திலுள்ளவரோ கவனக் குறைவாக கைபட்டு இடித்துத் தள்ளுதல் போன்ற கேடு ஏற்படாது. சோதனைச் சாலையில் வேலை செய்யும் பொழுது அவசரமாக ஓரிடத்திலிருந்து மற்றோரிடத்திற்குப் போவதும், பொதுவாக எந்த வேலையையும் அவசரமாக செய்வதும் கூடாது. பல வேலைகளில், கடைசியாகச் செய்ய வேண்டிய ஒரு சிறு வேலை அதாவது, வீழ்படிவை நிறுக்க வேண்டியது மட்டும் இருக்கும் பொழுது, கவனக் குறைவாக நகரும் பொழுதும், பக்கத்திலுள்ளவருடன் எதிர்பாராமல் இடிக்கும் பொழுதும், மூசையில் நிறுப்பதற்கு எடுத்துச் செல்லும் வீழ்படிவு, தவறிக் கீழே விழுந்து பகுப்பாய்வுச் சோதனைகள் கெட்டு விடுகின்றன. பல மணி நேரம் செலவு செய்த சோதனைகளை மீண்டும் செய்ய வேண்டியதாகி விடுகிறது.

தனித்தனி அளவறி பகுப்பாய்வுச் சோதனைகளுக்கு எல்லோராலும் ஒப்புக் கொள்ளப்பட்ட முறைகளைப் பயன்படுத்த வேண்டும். அளவறி பகுப்பாய்வு முடிவுகளை அடைவதற்குப் பயன்படுத்தப்பட்ட எல்லா வழி முறைகளையும் எந்தச் சூழ்நிலைகளில் வகுக்கப்பட்டனவோ அந்தச் சூழ் நிலைகளில் கடைப்பிடித்தால்தான், அம் முடிவுகள் நம்பகமானவையாக இருக்க முடியுமென்ற உண்மையை மறக்கக் கூடாது. இந்த நிபந்தனைகளிலிருந்து சிறிது பிரழ்ந்தாலும் முடிவு பிழை படுவதுடன், சோதனையின் துல்லியமும் குறைந்துவிடும்.

•

வடிகட்டுதல், கழுவுதல், வீழ்படிவை உலர்த்திச் சுடுதல் போன்ற தனித்தனிச் செய்கையும் அவற்றைச் செய்ய வேண்டிய முறைப்படியும், விதிப்படியும் செய்ய வேண்டும். இவ் விதிகளில் சில மிகவும் அற்பமானவையாகத் தோன்றினாலும், பல தலைமுறை தலைமுறையாக வந்த வேதியியல் வல்லுநர்களால் கையாளப்பட்டவையாதலால், அவற்றைச் சிறிதும் பிசகாமல் கையாண்டால்தான் சரியான முடிவை அடைய முடியுமென்பதை மனத்திலிருத்த வேண்டும்,

நடைமுறை விதிகளைக் குற்றமற்ற வகையில் கையாளும் பழக்கம் சிறிதும் சிந்திக்காமல் தானாகவே வர வேண்டும். இதை அடைவதற்கு, முதலில் ஒவ்வொரு செய்கையையும் மிகவும் சிரத்தையெடுத்து சரியான முறையிலும் விதிகளுக்குப் புறம்பாகச் செல்லாமலும் செய்து பழக்கிக் கொள்ள வேண்டும். அப்பொழுதுதான், அளவறி பகுப்பாய்வு முறையின் முக்கிய குறிக்கோளான பிழையற்ற சோதனை குறைகளைக் கையாளும் திறமை பெற்றவர்களாவோம். ஆயினும் இத் திறமைகளை பெற்றிருந்தால் மட்டும் போதாது. வேதியியல் பயிற்சி சிறிதும் இல்லாதவனுக்கும்கூட பகுப்பாய்வு முறைகளைக் கையாளுவதற்குச் சொல்லிக் கொடுத்துப் பிழையில்லாமல் செய்ய வைத்து விடலாம். அப்படிப்பட்டவனுக்கு, வழக்கமாகவுள்ளவற்றில் சிறிது மாற்றம் தென்பட்டாலும், என்ன செய்வது என்று தெரியாமல் போய்விடும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு பொருளைப் பகுப்பாய்வு செய்வதற்கு மிகவும் பொருத்தமான முறை எது என்று காண்பதற்கு அவனால் முடியாது. புதிது புதிதான பகுப்பாய்வு முறைகளைக் கண்டு பிடிக்க முடியாது. தனக்குக் கிடைத்த முடிவுகளுக்குச் சரியான காரணம் காட்டி விளக்க முடியாது. இவை யெல்லாவற்றையும் செய்வதற்குப் பகுப்பாய்வு முறைகளின் கொள்கைகளை நன்கு கற்றுக் கொள்ள வேண்டும். முடிவாக, அளவறி பகுப்பாய்வுக்கு மிகவும் தேவையான

சோதனைச்சாலைக் குறிப்புகளை நன்கு பாதுகாக்க வேண்டும். இக் குறிப்புகளைத் தனித்தனித் தாளிலோ, சிறிய துண்டுத் தாளிலோ எழுதக்கூடாது. சோதனைச்சாலைக்காகத் தனியாகவுள்ள நோட்டுப் புத்தகத்தில் குறிக்க வேண்டும். தனித்தாளில் குறித்து வைத்தால், அது தொலைந்துபோக வாய்ப்பு இருப்பதால், பகுப்பாய்வுக்குச் செலவு செய்த நேரம், சிரமம் ஆகியவை பயனற்றதாகி விடும். தொழிற்சாலைகளிலுள்ள சோதனைச்சாலை நோட்டுப் புத்தகம் வேறொரு காரணத்தாலும் முக்கியத்துவம் பெறுகிறது. சோதனை செய்பவர், வெகு நாட்கள் கழித்து, சோதனையின் முடிவைச் சரி பார்க்க வேண்டுமென்றால் இந்த சோதனைச்சாலை நோட்டுப் புத்தகம்தான் முக்கியமான ஆதாரம்.

பின்னால் கொடுத்திருக்கும் பல பகுப்பாய்வுச் சோதனைகளில், சோதனைச்சாலைக் குறிப்பு எப்படி எடுப்பது என்பது விளக்கமாகத் தரப்பட்டிருக்கிறது. அக் குறிப்பு தேவையான எல்லா விவரங்களையும் கொண்டிருக்குமென்று மட்டும் இங்குக் குறிப்பிடுவோம். மேலும் சோதனை செய்பவருடைய முடிவை வேறொருவர் சரி பார்க்க வேண்டுமானால் இக் குறிப்பு அத்தியாவசியமாகிறது. கூடியவரை குறிப்புகளை முதலில் சோதனைச்சாலை நோட் புத்தகத்திலேயே எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். வேறொரு துண்டுத் தாளில் ஒடுத்துப் பிறகு நோட்டுப் புத்தகத்தில் எடுத்து எழுதினால் பிழை உண்டாவதற்கு வழியேற்பட்டு விடுகிறது.

ஒவ்வொரு அளவறி பகுப்பாய்வுக்கும் இரண்டு பக்கங்கள் விட வேண்டும். ஒரு பக்கத்தில் சோதனை செய்த தேதி, செய்த முறை, கிடைத்த முடிவு இவற்றையும், மறுபக்கத்தில் சோதனையில் எடுத்த அளவீடுகள் மற்றும் அதைச் சார்ந்த கணக்குகள் ஆகியவற்றையும் எழுத வேண்டும்.

பகுப்பாய்வாளர் கையாளும் கணியங்கள் தோராயமானவையாக இருக்கலாம் அல்லது திருத்தமானதாக (exact) இருக்கலாம். திருத்தமான கணியங்கள் வருமாறு:

1. மாறிலியாகவுள்ள கணியங்கள் எடுத்துக்காட்டாக, தனிமங்களின் இணை திறன், ஆக்சிஜன் தனிமத்தின் அணு எடை எண் 16, இத்தியாதி;

2. அலகுகள் ஒன்றுக்கொன்றுள்ள பொருத்தம்; எடுத்துக்காட்டாக, 1கிலோகிராம் = 1000 கிராம்கள்.

3. பொருட்களின் கூட்டுத் தொகை அல்லது சோதனைகளின் தொகை: எடுத்துக்காட்டாக, மொத்தம் நமக்குத்

தெரிந்த தனிமங்களின் தொகை, அவற்றின் அணு எடை எண்கள் அல்லது எத்தனை தடவை சோதனைகள் செய்யப்பட்டதோ அந்த எண் ஆகியவை. தோராயமான கணியங்களில் அளந்தறிந்த முடிவுகள், நிறுத்து வந்த முடிவுகள் ஆகியவை இடம் பெறும். நாம் எவ்வளவுதான் கண்ணும் கருத்துமாக நிறுத்தாலும் எடையில் கடைசி எண் நம்பகமற்றதாகத்தான் இருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு வேதியியல் தராசில் ஒரு மூசையின் எடை 7·12 கிராம் எனக் கிடைத்ததாகக் கொள்வோம். அதாவது அதன் எடை 7·11 கிராமுக்கும் 7·13 கிராமுக்கும் இடையிலுள்ளது என்று பொருள். மீண்டும் மூசையை துல்லியமாக நிறுத்தால் அதன் தோராயமான எடையைத்தான் நாம் காண முடியும். எடுத்துக்காட்டாக அந்த மூசையை ஒரு அளவறி பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுத்தால் அதன் எடை 7·1244 கிராம்கள் கிடைப்பதாகக் கொள்வோம். பகுப்பாய்வு தராசுகளில் நிறுத்தால் எந்த அளவுக்கு முடிவுகள் துல்லியமாயிருக்குமென்று நமக்கு முன்பே தெரியும். ஆகையால் மூசையின் எடை 7·1242 கிராமுக்கும் 7·1246 கிராமுக்கும் இடையில் இருக்கும். இம் முடிவுகளின்படிப் பார்த்தால் இவ் வெண்களில் கடைசி எண் எப்பொழுதும் நம்பகமற்றதாகி விடுகிறது. வேறு எந்த அளவைக்கும் இம் முடிவு பொருந்தும். எடுத்துக்காட்டாக, வாயு அல்லது திரவத்தின் பருமனை அளத்தல், அணு எடைஎண் அல்லது மூலக்கூறெடை எண் ஆகியவற்றை அளத்தல்.

மேற்கூறிய காரணங்களால், சோதனைச்சாலையில் எடுக்கும் குறிப்புகள் மற்றும் எடைகள், பருமன்கள் ஆகியவற்றின் கடைசி எண் மட்டும்தான் நம்பகமற்றதாக இருத்தல் வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக ஒரு மூசையின் சரியான எடை, அளவறி பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுத்தத்தில் 7·12கி என்றால், அதை அப்படியே எழுதினால் அது தவறாகும். மேற்கூறிய விதிகளின்படி இந்த எடையை 7·1200 கி எனக்குறிக்க வேண்டும். இதைப் போன்ற உயர்ந்த உணர்வு நுட்பமுள்ள தராசில் நிறுக்கும் பொழுது, தசாம்ச பின்னத்தின் முதல் மூன்று எண்களின் துல்லியத்திற்கு நாம் உத்திரவாதம் கொடுக்க முடியும். 7·1200 என்ற இலக்கத்தில் கடைசி எண்ணான பூஜ்யம்தான் நம்பகமற்றதாயிருக்கிறது. மாறாக, இதே முடிவை ஒரு சாதாரண தராசில் அதாவது துல்லியம் 0·01கி உள்ள தராசில் நிறுத்து வெளியிட்டால், அதன் எடையை 7·12கி என்றுதான் வெளியிட வேண்டும். 7·120கி என்றோ, 7·1200கி என்றோ எழுதினால் அது தவறாகும். இவ் விதியைப் பின்பற்றினால் கண்டறிந்த விவரங்களை சோதனைச்

சாலை நோட்டு புத்தகத்தில் பதியும் பொழுதே திட்பமுள்ள விவரங்களாகப் பதிவாகி விடுகின்றன.

11. பகுப்பாய்வுப் பொருட்களைத் தயார் செய்தல் (Preparation of substances for analysis)

பகுப்பாய்வு செய்வதற்கு முன்பு அப்பொருளைத் தயார் செய்யவேண்டும். இரண்டு வகையாக இதைச் செய்யலாம்.

(a) ஏதாவது ஒரு சுத்தமான பொருளின் இயைபை அல்லது அமைப்பு வீதத்தைக் கண்டறிய வேண்டும்.

(b) செயற்கை உரம், அல்லது உலோகக்கனிமம் அல்லது, செமிண்ட் அல்லது உலோகக்கலவை அல்லது விளை நிலத்தி லுள்ள மண் போன்ற சமச்சீரற்ற இயற்கைக் கலவைப் பொருட் களைப் பெருமளவில் எடுத்து அவற்றின் சராசரி அமைப்பு வீதத்தைக் கண்டறிய வேண்டும்.

முதல் வகையில் பகுப்பாய்வு செய்வதற்குப் பொருளைத் தயார் செய்வதற்கு முன்பு அதனுடன் கலந்திருக்கக்கூடிய மாசுப் பொருட்கள் முழுவதையும் அகற்றவேண்டும். அதாவது பகுப்பாய்வுப் பொருளை வேதியியல் விதிப்படி சுத்தம் செய்ய வேண்டும். படிக வடிவிலுள்ள திடப்பொருட்கள் அடிக்கடிப் பகுப்பாய்வு செய்ய வேண்டியதாயிருக்கும். இப் பொருட்களை மீண்டும் படிகமாக்கும் பொழுது மாசுகள் முற்றிலும் நீங்கி விடு கின்றன.

இரண்டாவது வகையில் செயல்படும் பொழுது, பெரிய அளவிலுள்ள பொருளில் ஒரு சிறு அளவையெடுத்து அதைப் பகுப்பாய்வு செய்து முழு அளவிலுள்ள பொருளைப்பற்றி ஒரு முடிவுக்கு வருவது நம் குறிக்கோளாகும். ஆகவே இம் முறையில் பகுப்பாய்வுக்குப் பொருளைத் தயார் செய்யும் பொழுது நாம் முக்கியமாகக் கவனிக்க வேண்டியது சராசரி மாதிரிப் பொருள் அதாவது பெருமளவிலுள்ள அவ்வளவு பொருளையும் பிரதிபலிக்கும் வகையில் அமைந்த சராசரி அமைப்பு விகிதமாகும்.

சுத்திகரித்தல் திரும்பப்படிகமாக்கும் முறையில், பொருளை குறைந்த அளவு வெந்நீரில் கரைத்து, கரையாத மாசுப் பொருட் களைக் கரைசலை வடிகட்டுவதன் மூலம் நீக்கிவிட்டு, வடிநீரைக் குளிர வைத்துப் படிகங்களை அடையலாம். பொதுவாகக் கரைசலைக் குளிர வைக்கும் பொழுது பொருளின் கரை திறன் குறைகிறது. ஆகையால் கரைந்திருக்கும் பொருளில் ஒரு பகுதி

படிகங்களாக வெளிப்படுகிறது. இதற்கு மாறாக, நீரில் கரைந்துள்ள மாசுப் பொருட்கள் அளவில் குறைந்திருப்பதால், குளிர வைக்கும் பொழுது திடப் பொருட்களாக வெளியாவதில்லை. மூலக்கரைசலில் நின்று விடுகின்றன. வடிகட்டு முறையில் படிகங்களைப் பிரித்தெடுத்து, இரண்டு வடி தாட்களுக்கு மத்தியில் வைத்து அழுத்தி, சுத்தமான நிலையில் பொருளைப் பெறலாம். சில வேளைகளில் ஒரு முறை திரும்பப் படிகமாக்கல் செய்தால் போதாது, பலமுறை திரும்பத் திரும்பப் படிகமாக்கல் செய்யவேண்டும். இன்னும் சில வேளைகளில் மாசுப் பொருள் படிகக்கூட்டிற்குள் புகுந்து கூட்டுப்படிகங்கள் உண்டாவதால், பலமுறை திரும்பத் திரும்ப படிகமாக்கல் செய்தாலும் கூட மாசு முற்றிலும் அகற்றப்படுவதில்லை.

சில வேளைகளில் திடப்பொருட்களை, திரும்பப் படிகமாக்கல் முறையைக் கையாளாமல், பதங்கமாதல் முறையில் சுத்தப் படுத்துவது வழக்கம். இம் முறையில் சுத்தப்படுத்த வேண்டிய திடப்பொருளைச் சூடு காட்டி திரவநிலைக்கு மாறாமல் ஆவிநிலைக்கு மாற்றவேண்டும். ஆவி குளிரும் பொழுது, மாசுப் பொருளி லிருந்து பிரிந்து, சுத்தமான படிகங்கள் கிடைக்கும்.

திரவங்களில் கரைந்திருக்கும் மாசுப் பொருட்களை அகற்றுவதற்கு, காய்ச்சி வடித்தல் முறை கையாளப்படுகிறது. நீரைக் காய்ச்சி வடித்து சுத்தம் செய்தல் நம் எல்லோருக்கும் நன்கு தெரிந்ததே. திரவக் கலவையிலுள்ள திரவங்களைப் பிரித்தெடுப்பதற்குப்பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறைபயன்படுகிறது. இம் முறையைப்பற்றி விவரமாக கனிம வேதியியல் பாட புத்தகத்தில் படித்து தெரிந்து கொள்ளலாம்.

மாதிரி எடுத்தல் (Sampling)

இது ஒரு முக்கியமான வேலையாகும். ஏனெனில், இது எந்த அளவுக்குச் சரியாகச் செய்யப்படுகிறதோ அந்த அளவுக்குத்தான் பகுப்பாய்வு செய்து வெளியிடும் முடிவுகள், பொருளின் உண்மையான தன்மையை அதாவது அமைப்பு விதத்தைக் குறிப்பதாக அமையும். சராசரி மாதிரி எடுத்தல் தவறாகப் போகுமானால், எவ்வளவு தான் துல்லியமான பகுப்பாய்வு செய்தாலும், முடிவு பயனற்றதாகி விடுகிறது.

மாதிரி எடுத்தல் முறை எப்போதும் ஒரே மாதிரியாக இருப்பதில்லை. ஒவ்வொரு வகைப் பொருளுக்கும் தனித்தனியான வழி முறைகள் உண்டு. எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட பொருளின்

குணங்கள், அளவு, மேலும் எக் காரணத்திற்காகப் பயன்படுகின்றது என்பனவற்றை பொருத்து இவ்வழி முறைகள் வகுக்கப்படுகின்றன. தொழிற் சாலைகளில் உற்பத்தியாகும் பொருட்களின் பகுப்பாய்வைக் கொடுக்கும் அட்டவணையில் இந்த விவரங்கள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும். பொதுவாக மாதிரி எடுத்தல் எப்படி என்பதை மட்டும் நாம் இங்கு விவரிப்போம்.

கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் பொருளின் பல பாகங்களிலிருந்து முடிந்தவரை அதிகமான பாகங்களைத் தன்னிச்சையாகப் பிரித்து அவற்றின் சராசரி மாதிரியை எடுப்பது தான் இங்கு பின்பற்ற வேண்டிய விதியாகும்.

இதைப் புரிந்து கொள்வதற்கு நாம் நினைவிலிருத்த வேண்டியது, பகுப்பாய்வுக்குள்ள பொருளின் அமைப்பு வீதம் சமச் சீரற்றது என்பதாகும். குறிப்பிட்ட அளவுள்ள பொருளிலும் கூட, வெவ்வேறு பாகம், சிறு கட்டிகள் துண்டுகள் ஆகியவை பெருமளவில் ஒன்றுக்கொன்று அமைப்பு வீதத்தில் வேறுபட்டிருக்கும். எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமான எண்ணிக்கையில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் பொருளிலிருந்து பலபாகங்கள் சராசரி மாதிரிக்கு எடுக்கப்படுகிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு சராசரியிலிருந்து எதிர்பாராத விதமாக மாறுபடும் அளவு குறைந்துவிடும். ஆகையால் மாதிரியின் அமைப்பு வீதம்; கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் பொருளின் சராசரி அமைப்பு வீதத்துடன் கூடியவரை ஒத்திருக்கும்.

மேற்கூறிய வகையில் எடுத்த முதலாவது சராசரி மாதிரி நேரிடையாக பகுப்பாய்வு செய்வதற்கு இப்பொழுது கூட தகுதியற்றதாகத்தான் இருக்கும். ஏனெனில் இது அளவில் அதிகமாகவும், சமச்சீரற்றும் இருக்கும். அதை நன்ருகத் தூளாக்கினல் சமச்சீருள்ளதாக மாறும். மேலும் கீழே கொடுத்திருப்பதைப் போன்று அளவைக் குறைப்பதற்கு வழி செய்ய வேண்டும். இதைச் செய்வதற்கு ஒரு வழி (quartering) கால்பாகமாக்கல் என்பதாகும். அது வருமாறு, மேலே விவரித்த விதமாக எடுத்த முதலாவது சராசரி மாதிரியை சிறு சிறு துண்டுகளாக உடைத்து, ஒன்று சேர்த்து, தன் சதுர வடிவத்தில் சம தரையில் பரப்ப வேண்டும். மூலைவிட்டக் கோடுகளைப் போட்டு; தன் சதுரத்தை நான்கு முக்கோணங்களாகப் பிரிக்க வேண்டும். எதிர் எதிரேயுள்ள ஒரு ஜோடி முக்கோணங்களைத் தள்ளிவிட்டு மற்ற இரண்டு முக்கோணங்களிலுள்ள பொருட்களை ஒன்று சேர்த்து நன்ருகப் பொடி செய்ய வேண்டும்.

இப்படிச் செய்து கிடைத்த பொருள் முன்னுள்ளதைவிட அதிகமாக சமச்சீருள்ளதாயிருக்கும். இதை மேலும் கால்பாக மாக்கல் முறையில் பிரித்து நன்கு பொடி செய்ய வேண்டும். இப்படி இம் முறைகளை மீண்டும் மீண்டும் செய்து கடைசியில் சுமார் 25 கிராம் எடையுள்ள பொருள் மீதமாகும் பொழுது நிறுத்திக் கொள்ள வேண்டும். பிறகு இப் பொருளை மேலும் நன்ருகப் பொடி செய்து ஒரு கண்ணுடி மூடியுள்ள ஜாடியில் வைக்க வேண்டும். இந்த சமச் சீருள்ள பொடியைத்தான் பகுப் பாய்வுக்குப் பயன்படுத்த வேண்டும். சில வேலைகளில் பொடி செய்யும் பொழுது பொருளில் மாற்றங்கள் ஏற்படுவதுண்டு. பொருள் ஆக்சிஜனேற்றப்படலாம், அல்லது அதிலுள்ள படிக நீரை இழக்கலாம். இவைகளைத் தடுப்பதற்கு, பொடி செய்வதை அதிவேகமாகச் செய்ய வேண்டும். சில வேளைகளில், பொருளை ஒரு திரவத்தினடியில் வைத்துப் பொடி செய்வது வழக்கம். இப்படிச் செய்யும் பொழுது அத் திரவம், பொருளைக் காற்றுப் படாமல் பாதுகாக்கும்.

545
307294 ALE:2

12. சோதனைச்சாலைக் கலங்களும் அவற்றைப் பகுப்பாய்வுக்குத் தயார் செய்தலும்

(Laboratory vessels and their preparation for analysis)

கண்ணுடியால் செய்யப்பட்ட கலன்கள்தான், வேதியியல் பகுப்பாய்வுக்கு மிகவும் முக்கியமானவை. கண்ணுடி பாத்திரங்களைத் தவிர, பீங்கான், படிக்கல், பிளாட்டினம், வெள்ளி மேலும் பல பொருட்களாலான பாத்திரங்களும் பழக்கத்திலுள்ளன.

கண்ணுடி : அமைப்பு வீதத்தில் கண்ணுடி ஒன்றுக்கொன்று வேறுபடும். எல்லா வகையான கண்ணுடிகளும் வேதியியல் வேலைகளுக்குப் பயன்படமாட்டா. வேதிப் பொருட்களால் பாதிக்கப்படாமலும், அதி உச்ச வெப்பநிலையில் பாகுநிலையை அடையக் கூடியதும், உயர்ந்த வெப்ப நிலையிலும் குறைந்த பருமப் பெருக்கமுடையதும் அதிக வெப்பத்தால் நொறுங்கிப் போக கூடாததுமான பைரக்ஸ் (pyrex) கண்ணுடி இவ்வேலைக்கு நன்கு பயன்படும். பொதுவாக எதிர்ப்பு ஆற்றல் மிகுதியாகவும் வெப்பத்தை எதிர்த்து நிற்குமாற்றல் உள்ளதுமான கண்ணுடிகள் பலவகைப்பட்ட கரைசல்களினுல் உண்டாகக்கூடிய தீங்குகளை எதிர்த்து நிற்பதில் சாதாரண கண்ணுடிகளைக் காட்டிலும் மிகவும் பயன்படுபவையாகும். இவ்வகை கண்ணுடிகளுங்கூட, உயர்ந்த வெப்பநிலையில், நீராலும் பிற கரைசல்களாலும் பாதிக்கப்படுகின்றன.

காரக்கரைசல்கள், கண்ணுடியை மிகவும் அதிகமாகத் தாக்கு கின்றன. ஹைட்ரோஃபுளோரிக் அமிலத்தைத் தவிர மற்ற அமிலங்கள், நீரினுல் ஏற்படும் தீங்கைவிடக் குறைந்த அளவில் தான் தீங்கிழைக்கின்றன.

கண்ணுடியைச் சூடுகாட்டும் பொழுது, திடீரென்று வெப்ப நிலையை உயர்த்தவோ அல்லது தாழ்த்தவோகூடாது. மேலும் வெவ்வேறு பாகங்களை வெவ்வேறு வெப்பநிலைக்குச் சூடு காட்டக் கூடாது.[1] கண்ணுடிப் பாத்திரங்களை கம்பி வலைக்கு மேல் வைத்துச் சூடு காட்டவேண்டும். கம்பி வலையில்லாமல் நேரிடை யாகச் சூடு காட்டக்கூடாது.

பீங்கான் : மூசைகள், கொதிக்க வைத்து ஆவியாகும் கிண்ணங்கள், முகவைகள் ஆகிய பீங்கானுல் செய்யப்பட்ட கலன்கள் உயர்ந்த வெப்ப நிலையிலும் கெடாமல் இருக்கும். காரங்கள் மற்ற வேதியியல் பொருட்கள் ஆகியவற்ருல் பீங்கான் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஆயினும் பொருட்களைக் காரங்களுடன் சேர்த்து உருக்கினுல், பீங்கானும் பாதிக்கப்பட்டு, அப் பொருளுடன் சிறிது சேர்ந்து விடுவதால். கடைசியில் பகுப்பாய்வு செய்யும் கரைசல் மாசு உள்ளதாகிவிடும். வீழ்ப்படிவுகளைச் சுடுவதற்கு வேதியியலில் சோதனைச்சாலைகளில் பொதுவாகப் பயன்படும் மூசைகள் பீங்கானுல் செய்யப்பட்டவையாகும். மிதமான துல்லியம் போதுமென்று நினைத்தால் பீங்கான் கலன்கள் நன்கு பயன்படும். உயர்ந்த அளவு துல்லியம் தேவை யானுல் பிளாட்டின் மூசைகளைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

படிகக்கல் (Quartz) : பல வேளைகளில், கண்ணுடிச் சாமான் களுக்கு பதிலாக உருக்கி வார்த்த படிகக் கல்லாலான கலன்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. திடீரென வெப்பநிலை மாற்ற மேற் படினுங்கூட இவ்வகைக் கலன்கள் நொறுங்காது. படிக்கல்லின் உருகுநிலை மிக அதிகம் (சுமார் 1700° செ.) ஆனுல் வங்காரங் களும், கார உலோக கார்பனேட்டுகளுங்கூட படிகக்கல்லாலான கலன்களைப் பாதிக்கும். ஆனுல் அமிலங்கள் படிகக்கல்லைப் பாதிப்பதில்லை (ஹைடிரோ புளோரிக் அமிலத்தைத் தவிர). சுத்தமான படிகக்கல் கலன்கள் இருவகைப்படும். கண்ணுடி யைப் போன்று ஒளி முழுதூடுருவலான வகை ஒன்று. மற்ருென்று அரை ஒளி ஊடுருவலான வகை ஆகும்.

1 திடீரென வெப்பநிலை மாற்ற உணாவு நுட்பம், கண்ணுடியின் வகையைப் பொறுத்தது. சாதாரணமாகப் பயன்படுத்தப்படும் கண்ணுடி சுமார் 120—140° செ. வெப்பநிலையிலிருந்து சாதாரண வெப்பநிலைக்கு மாறும்பொழுது உடை வதில்லை.பைரக்ஸ் கண்ணுடி சுமார் 220—240° செ. வெப்பநிலையிலிருந்து சாதாரண வெப்பநிலைக்குத் திடீரெனக் குளிர விட்டாலும் உடைவதில்லை.

பிளாட்டினம் : பிளாட்டினத்தின் உருகுநிலை மிக உயர்ந்திருப்பதாலும், வேதியியல் பொருட்களால் விளைவுகளற்றதாயிருப்பதாலும், வேதியியல் சோதனைச்சாலையில் பயன்படும் பாத்திரங்களும் கலன்களும் இவ்வுலோகத்தால் செய்யப்படுகின்றன. (எடுத்துக்காட்டாக, மூசைகள், ஆவியாக்கும் கிண்ணங்கள், மின் அளவுறி கலன்களுக்கு வேண்டிய மின் முனைகள் ஆகியவை) இருப்பினும் பிளாட்டினம் பிற பொருட்களினால் பாதிக்கப்படாதது என்றாலும், குளோரின், புரோமின், இராஜத்திராவகம், வங்காரம் ஆகியவற்றால் பாதிக்கப்படும். காரீயம், ஆன்டிமொனின், ஆர்சனிக், வெள்ளீயம், வெள்ளி, பிஸ்மத், தங்கம் ஆகிய உலோகங்களுடன் பிளாட்டினம் உலோகக்கலவை உண்டாக்கிவிடும். ஆகவே இவ்வுலோகங்களின் சேர்மங்களை பிளாட்டினப் பாத்திரங்களில் சூடு செய்யக்கூடாது.

கார்பன், ஸிலிகான், பாஸ்பரஸ் ஆகிய தனிமங்களுடனும் பிளாட்டினம் கலந்து எளிதில் நொறுங்கும் தன்மை பெற்றுவிடும். ஆகவே, பிளாட்டினப் பாத்திரங்களை ஒளி பொருந்திய (கரி சூழ்ந்த) வாயுச் சுவாலையில் சூடு காட்டக்கூடாது. மத்தியிலுள்ள, நீலநிறமான மண்டலத்தில் ஹைட்ரோ கார்பன் வாயுக்கள் நிறைந்திருப்பதால், பாத்திரத்தின் அடிப்பாகம் அம்மண்டலத்தில் படும்படி வைக்கக்கூடாது. வீழ்படிவைச்சுடுவதற்குப் பிளாட்டின் மூசைகளை பயன்படுத்தும் பொழுது, அவற்றை நிக்கல் அல்லது பிளாட்டின முனை கொண்ட சாமணத்தால் தூக்கி, பீங்கானால் மூடப்பட்ட கம்பியினால் செய்த முக்கோணத்தில் வைக்கவேண்டும். அப்பொழுதுதான் பிளாட்டினமும், உலோகக்கம்பியும் ஒன்று சேராமல் பீங்கான் தடுத்து நிற்கும்.

பிளாட்டினத்தலான சாமான்கள் மிக-விலை உயர்ந்தவையானதால். அதிகமாக உபயோகப்படுத்தப்படுவதில்லை.

பாத்திரங்களின் சுத்தம் (Cleanliness of vessels)

செய்ய வேண்டிய வேலைக்கு என்னென்ன பாத்திரங்கள் வேண்டுமென்பதை முதலில் புத்தகத்திலிருந்து தெரிந்து கொள். பிறகு தேவையான பாத்திரங்களை நன்றாகக் கழுவி சுத்தம் செய்.

அளவறிப் பகுப்பாய்வுக் சோதனைகளில், பயன் படுத்தப்படும் பாத்திரங்கள் மிக மிகச் சுத்தமாயிருக்க வேண்டும். மிகவும் உன்னிப்புடன் பார்க்கும் பொழுது கூட சிறிதளவு கறையும் தெரியக் கூடாது. மேலும், நீர் தங்கு தடையின்றி சிறு துளிகளாக நிற்காமல், பாத்திரத்தின் ஓரத்தில் இறங்க வேண்டும்.

கண்ணுடிப் பாத்திரத்தின் ஓரங்களில் எண்ணெய்ப்பசை படிந்திருந்தால் நீர்த் துளிகள் ஓரங்களில் நிற்கும். இவ் வகையான கொழுப்பு சேர்ந்த பசைகளுடன் வேதியியல் வீழ்படிவுகள் கெட்டியாகப் பிடித்துக் கொண்டு, வடித்தாளில் தள்ளுவதற்குத் தடங்கலாக நிற்கும். மிகச் சரியாக பருமனை அளந்தறிவதற்குப் பயன்படும் பாத்திரங்கள் கறைபடிந்ததாயிருப்பின், மிகப் பெரிய கேடு உண்டாகும். எப்படியெனில், அப்படிப்பட்ட பாத்திரத்திலிருந்து திரவத்தை ஊற்றும் பொழுது ஓரத்தில் திரவத்துளிகள் நின்று விடுவதால், அளந்தெடுக்கப்பட்ட திரவத்தின் பருமன் பிழைப்பட்டுவிடும்.

கண்ணுடிப் பாத்திரங்களைக் கீழ்க் கண்டபடிக் கழுவ வேண்டும். முதலில் பாத்திரத்தில் வெந்நீரை நிரப்ப வேண்டும். பிரத்தியேகமான புருசைக் (brush) கொண்டு நன்ருகத் தேய்க்க வேண்டும். நீருக்குப் பதில் சவர்க்காரம் அல்லது வெங்கார நீரைக் கொண்டு மேலே சொன்னபடி தேய்த்துக் கழுவ வேண்டும். இப்படிக் கழுவிய பிறகும் பாத்திரம் சுத்தமாகாமல் போனுல், அதாவது ஓரத்தில் திரவத்துளிகள் தங்கினுல், குரோமிக் கலவை கொண்டு, பாத்திரத்தைக் கழுவவேண்டும். குரோமிக் கலவை என்பது பொட்டாஷியம் டைக்குரோமேட்டும் அடர்ந்த கந்தக அமிலமும் சேர்ந்த கலவையாகும்.[1] பாத்திரத்தின் உட்புறம் முழுவதும் நனையும்படி குரோமிக் கலவையை ஊற்ற வேண்டும். பிறகு, குரோமிக் கலவையை அதற்குறிய பாத்திரத்தில் ஊற்றிவிட வேண்டும். இக் கலவையை மீண்டும் மீண்டும் பயன்படுத்தலாம்.

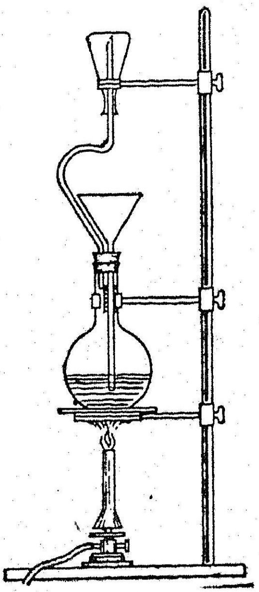
குரோமிக் கலவையைப் பயன்படுத்தும் பொழுது மிகவும் எச்சரிக்கையுடனிருக்க வேண்டும். அது பட்டால் உடம்பில் புண் ஏற்படும். துணி பொத்துப் போய்விடும். கையில் அல்லது முகத்தில் குரோமிக் கலவை பட்டு விட்டால், உடனே நிறைய நீர் விட்டு நன்ருக கழுவ வேண்டும். பிறகு சோடியம்பை கார்பனேட் கரைசல் போட்டுக் கழுவ வேண்டும். குரோமிக் கலவைக்கு மாருக, 0·IN பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு கரைசலுடன் அடர் கந்தக அமிலம் கலந்த கலவையையும் பயன் படுத்தலாம். சில வேலைகளில் காரங் கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு,அல்லது, பொட்டாசியம் அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைத்த சாராயக் கரைசல் ஆகியவற்றையும்

1 குரோமிக் கலவையைத் தயார் செய்வதற்கு 100 மி·லி நீரில் சுமார் 5 அல்லது 6 கிராம் பொட்டாஷியம் டைக்ரோமேட்டை ஜாக்கிரதையாக கரைத்து, அக் கரைசலில் 100 மி.லி அடர்வு கந்தக அமிலத்தை ஜாக்கிரதையாகச் சேர்க்க வேண்டும். (நீரை சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் கலத்தல் கூடாது)

பயன்படுத்துகிறுர்கள். கொழுப்பு எண்ணெய்ப் பசையை, காரக் கரைசல்களை நன்கு போக்குகின்றன.

பாத்திரத்தை குரோமிக் கலவையை விட்டுக் கழுவிய பிறகு குழாய்த் தண்ணீரை விட்டு நன்ருகக் கழுவ வேண்டும். பிறகு சிறிது காய்ச்சி வடித்த நீரைக் கொண்டு ஓரங்களை நனைக்க வேண்டும். உட் பக்கத்தைத் துணி கொண்டு துடைக்கக் கூடாது. அப்படிச் செய்தால் ஓரங்கள் மீண்டும் கறைப்பட்டனவாகிவிடும். பொதுவாக வேதியியலில் பயன்படும் பாத்திரங்களைத் துணி, கொண்டு வெளிப் பக்தத்தில்தான் துடைப்பது வழக்கம். அப்படி உட்பக்கம் உலர்த்த வேண்டுமாஞல், மின்சாரம் அல்லது எரிவாயு வால் சூடு செய்யப்பட்ட பெட்டியில் வைத்து உலர்த்த வேண்டும். பெரும்பாலான வேளைகளில் இது தேவையில்லை.

சில வேளைகளில் நீராவியினுல் சுத்தம் செய்வதுமுண்டு. குறிப்பாக, திரவங்களை அளந்துவிடும் பாத்திரங்களாக இருப்பின் இம் முறை கையாளப்படும். படத்தில் பாத்திரத்தைக் குழாயின் மேல் கவிழ்த்து வைத்துவிட்டு, கீழுள்ள பாத்திரத்தி லிருந்து தண்ணீர் கொதித்து நீராவி மேலெழுந்து, சுத்தம் செய்யவேண்டிய பாத்திரத்திற்கு செல்லும் மேல் பாத்தி ரத்தின் உள் பக்கத்தில் பட்டு நீராவி சுருங்கி, திரவமாகித் திரும்பக் கீழ் நோக்கி வடிந்து அடிப்பாத்திரத்திலுள்ள நீரில் கலந்து விடுகிறது. மேல் பாத்தி ரத்தின் உள்பக்கத்தில் நீர்த்துளிகள் நிற்காமல் இருக்கும் வரை நீராவியைப் பாய்ச்ச வேண்டும். இப்படிச் செய்தால், பாத்திரத்தின் உட்புறம் சுத்தமாவ தோடு, கண்ணுடியிலுள்ள நீரில் கரையக் கூடிய பொருட்களையும் சுத்தம் செய்ய முடியும்.



படம் 11.
கண்ணுடிப் பாத்திரங்கள் வழியாக நீராவியைச் செலுத்துதல்

வீழ் படிவங்களைச் சுடுவதற்குப் பயன்படும் பீங்கான் மூசைகளை, முதலில் 1:1 நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத் திலும், பிறகு, குரோமிக் அமிலக்கலவை யிலும் கடைசியிலும் நீரிலும் கழுவவேண் டும். Fe_2O_3, CuO, போன்ற வீழ்மங் கள், பீங்கான் மூசையினடியில் உருகி, பல நிறங்களை உண்டாக்குமாகையால்,

அப்படி நிறங்கொண்ட மூசைகள் பயனற்றவை எனத் தள்ளி விட வேண்டும்.

13. அளவறி பகுப்பாய்வு முறைகளில் காணும் பிழைகள் (Errors in quantitative analysis)

அளவறி சோதனைகள் எவ்வளவு கவனத்துடன் செய்தாலும், கடைசியில் கிடைக்கும் முடிவு உண்மை நிலைக்கு சற்று மாறாகத் தானிருக்கும். அதாவது ஏதாவது பிழை இருக்கும்.

பகுப்பாய்வுச் சோதனைகளில் காணும் பிழைகளைக் கீழ்க் கண்டவாறு பிரிக்கலாம். (a) முறையான (வரையறுக்கப்பட்ட) பிழைகள் (b) தொடர்பற்ற (வரையறுக்கப்படாத) பிழைகள் (c) தவறுகள் அல்லது குற்றங்கள்.

முறையான பிழைகள் (Systematic errors)

முறையான பிழைகள் என்பன, அளவில் மாறிலியாக வுள்ளன அல்லது குறிப்பிட்ட விதியின்படி மாறுவனவாகும். முறையான பிழைகளை நாம் முன்னதாகவே எதிர்பார்த்து வேண்டிய பரிகாரம் தேடலாம் அல்லது தவிர்க்கலாம். பல காரணங்களால் இப்பிழைகள் ஏற்படும். முறையான பிழை களைக் கீழ்க்கண்டவாறு பிரிக்கலாம்.

முறையில் பிழைகள் (Errors of method)

இப்பிழைகள், பகுபாய்வில் கையாளப்படும் முறைக்குள்ள குறிப்பிட்ட தனிப்பண்பாகும். எடுத்துக் காட்டாக எந்த தேதியியல் வினையின் அடிப்படையில் சோதனை செய்யப்படு கிறதோ அது முற்றிலும் அளவறி வினையாக இல்லாமலிருக் கலாம்; வீழ்படிவு அரை குறைவாகக் கரையலாம்; அல்லது, வேறு பல மாசுகள் வீழ்படிவுடன் சேர்ந்து படிந்திருக்கலாம்; வீழ்படிவைச் சுடும் பொழுது சிறிதளவு சிதைந்து போயிருக்க லாம் அல்லது ஆவியாகிப் போயிருக்கலாம். சுட்ட வீழ்படிவு நீரை உறிஞ்சும் தன்மையுள்ளதாயிருக்கலாம்; முக்கியமான வினை யுடன் கூட சிலபக்க வினைகளும் நிகழ்வதால், பருமனறி சோதனை களின் முடிவுகளைப் பாதிக்கலாம்; நிறங்காட்டியாகத் தரம் பார்க்கும் வினைகளில் பயன்படும் பொருள், முடிவைப் பாதிக்க லாம்; இப்படிப் பலப்பல கையாளும் முறையில் காணும் பிழைகள் தான், அளவறி பகுப்பாய்வுச் சோதனைகளின் முடிவு களைப் பெரிதும் பிழைபடச் செய்கின்றன.

கையாளப்படும் ஆய்கருவிகள் மற்றும் பயன்படுத்தப்படும் வேதிப் பொருட்கள் ஆகியவற்ருல் விளையும் பிழைகள்

(Errors which depend on the apparatus and reagents used)

தராசின் புஜங்கள் ஒன்றுக்கொன்று நீளத்தில் மாறுபட்டிருப்பதால் விளையும் பிழை அல்லது போதுமான அளவுக்குத் துல்லியமில்லாத தராசினுல் விளையும் பிழைதிருத்தம் செய்யாத எடைக் கற்கள், திருத்தம் செய்யாத அளவைகள் ஆகியவற்ருல் விளையும் பிழை மற்றும் சோதனைக்கு எடுத்துக் கொண்டிருக்கும் கரைசலில் தவறுதலாக புறம்பான பொருள் ஏதாவது சேர்த்து விடுவதாலுண்டாகும் பிழை ஆகியறை இவ் வகையைச் சாரும். பகுப்பாய்வுக்குப் பயன்படும் பீங்கான் அல்லது கண்ணுடி சிறிதளவு சிதைந்து போய், கரைசலே மாசு படுத்துவதாலுண்டாகும் பிழையும் இவ் வகையைக் சார்ந்ததுதான். பகுப்பாய்வுக்குப் பயன்படும் வேதியியல் பொருளில், பகுப்பாய்வில் கணக்கிடப்பட வேண்டிய தனிமம் கலந்திருப்பதாலும், குறுக்கிடக் கூடிய பொருள் ஏதாவது கலந்திருந்தாலும் விளையும் பிழை இவ் வகையாகும். தவருக வரையளவுப் படுத்தப்பட்ட கரைசலைக் கொண்டு தரம் பார்ப்பதால் விளையும் பிழையும் இவ் வகையைச் சார்ந்ததாகும்.

செயல்முறை சார்ந்த பிழைகள் (Operative errors)

செயல் முறை பிழைகள் என்பன, சோதனை செய்யும் பொழுது கவனக் குறைவாக அல்லது தவருக ஏற்படும் பிழைகள் ஆகும். அவையாவன: நன்ருகக் கழுவாத வீழ்படிவினுல் எப்பொழுதும் கிடைக்கும் முடிவின் அளவு உயர்ந்தே இருக்கும். சில வேளைகளில் தேவையான பயிற்சிக் குறைவால், தேவைக்கு மேல் வீழ்படிவைக் கழுவுவதால், கிடைக்கும் முடிவு முறையாகவே குறைந்திருக்கும். வீழ்படிவை குறைந்த அளவு சுடுவதாலும் அல்லது அதிக அளவு சுடுவதாலும் உண்டாகும் முறையான பிழைகள், கிண்ணத்திலிருந்து மூசைக்கு வீழ்படிவைக் கவனக் குறைவாக மாற்றும் பொழுது உண்டாகும் பிழைகள்; மேலும் பிப்பட்டிலிருந்து கரைசல் முழுவதும் வடியாமலிருப்பதால் விளையும் பிழைகள் ஆகியவை இவ்வகையைச் சார்ந்தவையாகும். செயல்முறை பிழைகளே எளிதில் கண்டு கொள்ளலாம், போக்கியும் விடலாம்.

தனிப்பட்டவரின் பிழைகள் (Individual errors)

இது பகுப்பாய்வு செய்பவருடைய தரத்தைப் பொறுத்து விளையும் பிழையாகும். எடுத்துக்காட்டாக, தரம்பார்க்கும்

வினையின் முடிவைச் சரியாகப் பார்க்க முடியாதவரால் விளையும் பிழை. உள இயல்புத் தொடர்பான பிழைகளும் இவ்வகையைச் சார்ந்ததாகும். அதாவது சில மாணவர்களிடம் அடிக்கடி காணும் ஒரு புறச்சாய்வான முடிவு இவ்வகையின் பாற்படும். எடுத்துக் காட்டாக இரண்டு தடவை செய்யும் சோதனைகளில், எடை பார்க்கும் பொழுது அல்லது தரம் பார்க்கும் பொழுது ஒன்றுக் கொன்று பக்கத்திலுள்ள அளவு பட்டைக் கோடுகளில் அது தராசாயிருப்பினும் அல்லது பூரட்டாயிருப்பினும், தான் முதலில் குறித்து வைத்திருக்கும் அளவீட்டிற்குப் பக்கத்தி லுள்ளதையே எப்பொழுதும் தேர்ந்தெடுக்க மாணவன் நாடுவது இவ்வகைப் பிழையைச்சாரும். அல்லது சரியான எடையை அல்லது பருமனைக் குறிக்கும் அளவை விட்டு தன்னைப்போல் சோதனையில் ஈடுபட்டிருக்கும் மற்ற மாணவர்களுடைய முடிவை நாடும், மாணவர்களும் இப்பிழையைச் செய்கிறார்கள். இவ்வாறு செய்தால் சோதனையின் முடிவு துல்லியம் குறைந்து விடுகிறது. ஆகையால் இம் முடிவை ஏற்றுக்கொள்ள முடியாமலும் போகலா மெனத் தெளிவாகத் தெரிகிறது. ஆகவே மாணவன் சோதனை முடிவுகளை கணிக்கும் பொழுது புலனுல் அறியக்கூடிய முறை யைக் கையாளவேண்டுமல்லாது, ஒருபுறச் சாய்வான முடி வெடுக்கக்கூடாது.

தொடர்ச்சியற்ற பிழைகள் (Random errors)

தொடர்பற்ற பிழைகள், அளவிலும் குறியிலும் வரையறுக்கப் படாமல் இருப்பன. அவை எந்த விதியையும் சார்ந்து தோன்று பவையல்ல. பகுப்பாய்வு சோதனை ஒவ்வொன்றிலும் தொடர் பற்ற பிழைகள் தோன்றும். எவ்வளவு கவனமாக இருப்பினும் தவிர்க்க முடியாது. ஒரு மாதிரியில் உள்ள குறிப்பிட்ட தனி மத்தைத் திரும்பத் திரும்ப ஒரே முறையைக் கையாண்டு காணும் பொழுது ஒன்றுக்கொன்று வேறுபட்ட முடிவுகள் கிடைக்குமானுல், இவ் வகையான பிழைகள் உள்ளன என்று தெளிவாகிறது.

முறையான பிழைகளைத் தவிர்க்கவும், திருத்தவும் முடிவது போல, தொடர்பற்ற பிழைகளைத் தவிர்க்கவும் திருத்தவும் முடியாது. ஆயினும் சோதனை செய்யும் பொழுது அதிக கவனம் செலுத்துவதாலும் திரும்பத் திரும்பச் சோதனை செய்வதாலும் அவற்றின் அளவைக் குறைக்கலாம். பல முறை திரும்பத் திரும்பச் சோதனைகளைச் செய்து கண்ட முடிவுகளை அறிமுறைப் புள்ளியியல் பகுப்பாய்வு வழியாகப் பார்த்தால் தொடர்பற்ற

பிழைகள் எந்த அளவுக்கு, பகுப்பாய்வு முடிவுகளைப் பாதிக்கின்றன என்பது தெரியும்.

தவறுகள் (Mistakes) : தவறுகள் என்பன வாதத்துக்கொவ்வாத பிழைகள். அவற்றால் சோதனைகளின் முடிவுகள் பெரிதும் பாதிக்கப்பட்டு, முற்றிலும் வேறுபட்ட நிலையில் அமையும். எடைகளைச் சரியாக எண்ணாமல் விடுவதாலும், அளவுப் பட்டையிலுள்ள அளவீட்டைச் சரியாகக் குறிக்காததாலும், தரம் பார்க்கும்பொழுது ப்யூரெட் காட்டுங் குறிப்பைத் தவறாகக் குறித்தல் போன்ற பிழைகள் இவ்வகையிலடங்கும். மேலும், சோதனைக்குரிய கரைசலை அல்லது, வீழ்படிவைச் சிறிது தவறுதலாகச் சிந்தி விடுதல் ஆகியவையும் இவ்வகையைச் சாரும், சோதனையின் பொழுது நிகழ்ந்த தவறு, அச் சோதனைகளின் முடிவுகளை பிழைபடச் செய்யுமாதலால், பல முறை திருப்பத் திரும்பச் செய்து கண்ட முடிவுகள் ஒத்துவாராவிட்டால் அம் முடிவுகளைத் தள்ளிவிட வேண்டும்.

சோதனையில் கண்ட முடிவுகளின் திட்பமும் துல்லியமும் (Accuracy and Precision of Analytical Results)

சோதனையில் கண்ட முடிவு எந்த அளவுக்குத் துல்லியமாகவுள்ளது என்பதை முறையான பிழைகள்தான் நிர்ணயிக்கின்றன. முறையான பிழை எவ்வளவுக்கெவ்வளவு சிறிதாயிருக்கின்றதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு சோதனையின் முடிவு துல்லியமாயிருக்கிறது என்று கொள்ளலாம். மாறாக, தொடர்பற்ற பிழைகளின் அளவைப் பொருத்து, சோதனை முடிவுகளின் திட்பம் அமைகிறது. ஆகவே, எவ்வளவுக்கெவ்வளவு ஒரு சோதனையின் முடிவும், மற்றொரு சோதனையின் முடிவும் ஒத்திருக்கின்றனவோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு, பகுப்பாய்வு திட்பமுள்ளது என நம்பலாம்.

பகுப்பாய்வு முடிவு உயர்ந்த அளவு திட்பமுள்ளதாயினும், உண்மையில் துல்லியமானது என நிரூபிக்க முடியாது என்பது நன்கு தெரிகிறது. கீழ்வரும் எடுத்துக்காட்டு இதற்கு சான்றாகும். கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் குறிபிட்ட பருமனுள்ள காரக்கரைசலைத் தரம் பார்க்கும் பொழுது பலமுறை திரும்பத் திரும்ப ஒரே பருமனளவு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் தேவைப்படுவதாகக் கொள்வோம். இம் முடிவைப் பார்க்கும் பொழுது அதன் திட்பம் உயர்ந்த நிலையிலுள்ளது எனத் தெரிகிறது. ஆயினும், கடைசி முடிவை அடைவதற்கு, வினையின் வேதிச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் அடர்வு, பருமன் இவற்றிலிருந்து, எவ்வளவு காரம் இருக்குமென்பதைக் கணக்

கிடல் தேவைப்படுகிறது. ஹைட்ரோக்குளோரிக் அமிலத்தின் அடர்வைத் தவறுதலாகக் கணக்கிட்டிருப்பின், அதனுல் உண்டாகும் முறையான பிழை, தனித்தனியே கண்ட எல்லா முடிவுகளையும் பாதிக்கும். ஆகையால் கடைசி முடிவுகள் நல்ல ஒற்றுமையுடன் இருந்த போதிலும் அவை துல்லியமானவை அல்ல என்பது விளங்கும்.

ஆகவே, முறையான பிழையில்லாத போதுதான் ஒரு பகுப்பாய்வு முடிவின் துல்லியத்தை அதன் திட்பத்திலிருந்து மதிப்பிட முடியும். ஆயினும், திட்பத்தின் சிறப்பைத் தகுதிக்கு மேல் மதிப்பிடாமல் பார்த்தால் நல்ல திட்பமுள்ள, பகுப்பாய்வு முடிவில் தொடர்பற்ற பிழைகள் அதிக மிருக்க முடியாது என்பதை மறக்கக்கூடாது நல்ல அனுபவமும், மனச்சான்றுக்குக் கட்டுப்பட்ட பகுப்பாய்வாளருங்கூட மேற்கூறிய பிழைகளைச் செய்யக் கூடும். ஏன், தவறுகளும்கூட செய்வார்கள். ஆகையால் ஒவ்வொரு சோதனையையும் குறைந்தது இரு தனித்தனி மாதிரிப் பொருட்களைக் கொண்டு இரு முறை செய்ய வேண்டும்.

தனித்தனியாகக்கண்ட சோதனை முடிவுகள் ஒன்றுக்கொன்று நல்ல வகையில் ஒத்திருந்தால்தான், ஒரு பகுப்பாய்வு முடிவை ஏற்றுக் கொள்ளத்தக்கது எனக் கருதலாம். பல முடிவுகளின் சராசரியை, இறுதி முடிவு எனக் கொள்ளலாம்.

பிழைகளுக்குப் பொருந்தும் கணித விதியின்படி கீழ்க்கண்ட முடிவை நிரூபிக்கலாம். அதாவது. n தடவைகள் சோதனை செய்து கிடைத்த முடிவுகளிலுள்ள பிழையைவிட $\sqrt{n}$ பங்கு சிறியதாகும். ஆயினும் தொடர்பற்ற பிழைகளுக்குத்தான் இது பொருந்தும், ஆகையால், அளக்க வேண்டிய அளவின் தொகைக்கு மேலும் கீழும் ஏறியிறங்கும். அதாவது அந்த அளவைவிட சிறிதாக அல்லது பெரிதாக இருக்கும்.

ஆயினும், பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது குறுக்கிடும் பிழைகள் எல்லாம் ஒரே குறியுள்ளதாயிருக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு நீரை உறிஞ்சும் பொருளின் எடை எப்பொழுதும் உண்மையான எடையைவிட அதிகமாயிருக்குமே ஒழியக் குறைவாயிருக்காது. உண்மையான எடையைவிட சோதனையில் கண்ட பல எடைகளில் குறைவாகவுள்ள எடை எவ்வளவு வேறுபட்டிருக்கிறதோ அதைவிட அதிகமாக சராசரி எடை வேறுபட்டிருக்குமென்பது வெளிப்படை. இங்கு காணப்படும் பிழைகள் உண்மையில் முறையான பிழைகளேயொழிய; தொடர்பற்ற பிழைகள் அல்ல என்பது நன்கு விலங்கும்.

இரண்டு முறை செய்ய வேண்டிய சோதனைகளின் சிறப்புகளைக் கூறிய போதிலும், திரும்பத் திரும்பப் படிகமாக்கப் பட்டதும், வேதித் தூய்மையுள்ளதுமான பொருட்களின் அமைப்பு வீதத்தை அவற்றின் வாய்ப்பாட்டிலிருந்து எளிதில் கணக்கிடலாமாகையால் அப்படிப்பட்ட பொருட்களுக்கு அளவறி சோதனைகளை சில வேளைகளில், நேரம் இல்லாவிடில் ஒரே முறை செய்து, முடிவு காண்பதும் உண்டு.

மற்ற சோதனை முடிவுகளின் பிழைகளை வெளியிடுவது போலவே, அளவறி பகுப்பாய்வுகளின் பிழைகளையும் பல வகையில் வெளியிடலாம். அவற்றைச் சார்புள்ள பிழைகள் எனவும் சார்பற்ற பிழைகள் எனவும் இருவகைப் படுத்தலாம்.

பல வேலைகளில், சார்புள்ள பிழைகள்தான் சார்பற்ற பிழைகளை விட அதிகமாக கவனிக்க வேண்டியவையாகும்.

சார்பற்ற பிழை (Absolute error)

சோதனையில் கண்ட முடிவிற்கும், உண்மையான முடிவிற்கும் (அதாவது நம்பகமான) உள்ள வேறுபாட்டை, சார்பற்ற அலகில் குறித்தால் அதற்குப் பெயர் சார்பற்ற பிழை எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, படிக பேரியம் குளோரைடில் 14·70% படிக நீர் இருப்பதைக் கண்டதாகக் கொள்வோம். $BaCl_2, 2H_2O$ என்ற வாய்ப்பாட்டின்படி பேரியம் குளோரைடில் 14·75% படிக நீர் இருக்க வேண்டும். ஆகவே சார்பற்ற பிழை

$$D = 14{\cdot}70 - 14{\cdot}75 = -0\ 05\%$$

சார்புள்ள பிழை (Relative error)

அளக்கப்படும் அளவின் மதிப்பில் ஒரு பின்னமாகச் சார்பற்ற பிழையைக் குறிப்பிட்டால் அதற்கு சார்புள்ள பிழை எனப்படும். அதை அனேகமாக சதவீதத்தில் குறிப்பிடுவது வழக்கம். எடுத்துக் காட்டாக முன்கூறிய உதாரணத்தில், சார்புள்ள பிழை

$$Do = \frac{-0{\cdot}05}{14{\cdot}75} \times 100 = -0{\cdot}34\%$$

எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமான அளவை அளக்கின்றுமோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு மதிப்பிள்ள சார்பற்ற பிழைக்குச் சமமான சார்புள்ள பிழை குறைவாயிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக Ba ஐ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ லிருந்து சோதனை செய்யும் பொழுது இதே அளவு (±0·05%) சார்பற்ற பிழை

காணப்படுமானால், உண்மையான உட்பொருள் அளவு 56·20% ஆகையால், சார்புள்ள பிழையினளவு.

$$D_0 = \frac{\pm 0{\cdot}05}{56{\cdot}20} \times 100 = \pm 0{\cdot}09\% \text{ ஆகும்.}$$

உண்மையான மதிப்பு தெரியாவிடினும், முடிவின் சராசரி மதிப் (M) போடு, ஒவ்வொரு தனித்தனி (X) முடிவையும் ஒப்பிடவேண்டும். இப்படிக் கிடைத்த வேறுபாடுகளுக்கு ($d=x-M$), சராசரியிலிருந்து விலகல் என்று பெயர். வரும் 14ஆவது பிரிவில். முடிவுகளின் திட்பங்களை வரையறுப்பதற்கு இவ்விலகல்கள் பயன்படுமென்று தெளிவாக விளக்கப்படும். இடைநிலையை 100% ஆக மதித்து, இடைநிலையிலிருந்து விலகலை சார்பற்ற அல்லது சார்புள்ள அலகு வழியாக குறிக்கலாம்.

தனித்தனியாக அளக்கப்படும் அளவைகளில் காணும் பிழைகளினால், பகுப்பாய்வு முடிவுகளின் மேல்விளையும் விளைவுகள் (Effect of errors in individual measurements on the results of Analysis)

அளவறி முடிவுகளில், வெவ்வேறு பல சோதனைகள் செய்தல் வேண்டும்; எடுத்துக்காட்டாக, மாதிரிப் பொருளை நிறுத்தல், அதலிருந்து கிடைத்த வீழ்படிவை நிறுத்தல் (அல்லது பருமனறி பகுப்பாய்வில், கரைசலின் பருமனை அளத்தல்) போன்றவை. பகுப்பாய்வு முடிவைக் கணக்கிடும் பொழுது, வெவ்வேறு சோதனைகளில் புகுந்த பிழைகள். பல வழிகளில் ஒன்றாகச் சேர்ந்து இறுதி முடிவில் ஒரு பிழையைப் புகுத்தி விடுகின்றன. இறுதி முடிவைக் கணக்கிடும் பொழுது கையாண்ட கணித முறையைப் பொருத்து மேலே குறிப்பிட்ட தனித்தனி பிழைகள் ஒன்று சேருகின்றன, கீழே கொடுத்திருக்கும் வாய்ப்பாடுகளில், பிழைகள் பல வேலைகளில் எவ்வாறு சேருகின்றன எனக்காணலாம்.

$$r = nxy \qquad \Delta r = \Delta x + \Delta y \qquad \text{(a)}$$

$$r = n\,(x:y) \qquad \Delta r = \Delta x - \Delta y \qquad \text{(b)}$$

$$r = n\,(x \pm y) \qquad \Delta r = n\left(\frac{x}{r}\,\Delta x \pm \frac{y}{r}\Delta y\right) \qquad \text{(c)}$$

$$r = nx^a y^b \qquad \Delta r = a\Delta x + b\Delta y \qquad \text{(d)}$$

x மற்றும் y என்று சொல்லும் வெவ்வேறு அளவுகளில் Δx மற்றும் Δy என்பன சார்புள்ள பிழைகளாகும். Δr என்பது, கணக்கிடப்பட்ட முடிவு (r) இல் உள்ள சார்புள்ள பிழையாகும். n என்பது

அனேமாகப் பிழையே இல்லாத ஒரு காரண எண்ணுகும். (இவ் வகைக் காரண எண்களுக்கு எடுத்துக்காட்டாக அணு எடை எண், மூலக்கூறெடை எண் ஆகியவற்றின் பிழை மற்ற பிழைக ளுடன் ஒப்பிடும் பொழுது புறக்கணிக்கத்தக்கதாகும்).

மேலே குறிப்பிட்ட வாய்ப்பாடுகளைப் பயன்படுத்தி ஓர் உதாரணத்தை விளக்குவோம்.

0·5000 கிராம் எடையுள்ள ஒரு பொருளை நீரில் கரைத்த தாகக் கொள்வோம். கரைசலின் பருமனை 250 மி. லிட்டராகக் கொள்வோய். கரைசலிலுள்ள பொருளின் அடர்வை (C)க் காண வேண்டும். அதன் மதிப்பு, $C=\frac{q}{V}=\frac{0\cdot5}{250\cdot00}=0\cdot002$ கிராம் லிட்டர் ஆகும். இங்கு q என்பது எடுத்துக்கோண்ட பொருளின் எடை யைக் கிராம் அலகில் குறிக்கின்றது. V என்பது கரைசலின் பருமனை கன செ.மீட்டரில் குறிக்கும்.

இந்த அடர்வை அளக்கும் பொழுது திட்பத்தைக் கணக்கிடு வோம். இந்த சோதனையில் $\pm$ 0.0002 கிராம் திட்பமுள்ள வேதித் தராசில் மாதிரிப் பொருளை நிறுத்ததாகவும், கரைசலின் பருமனை அளக்கும் பொழுது உண்டான பிழையினளவு $+0\cdot5$ மி. லிட்டர் எனவும் கொள்வோம். எடை காணும் பொழுது தொடர்புள்ள பிழையினவு,

$$\Delta q=\frac{\pm0\cdot0002\times100}{0\cdot5}=\pm0\cdot04\%$$ ஆகும்.

பருமனை அளக்கும் பொழுது தொடர்புள்ள பிழையினளவு,

$$\Delta v=\frac{+0\cdot5\times100}{250\cdot0}=+0\cdot2\%$$ ஆகும்.

ஆகவே, (b) வாய்ப்பாட்டின்படி,

$$\Delta C=\Delta q-\Delta v=\pm0\cdot04-(+0\cdot20)$$

என்ற முடிவு கிடைக்கின்றது.

ஆகவே, கொடுக்கப்பட்ட அடர்வுள்ள (0·002000கி மி.லி கரை சலிலிருந்து வீழ்படிவு தயாரிக்கும் பொழுது காணும் தொடர் புள்ள பிழை, 0·16%க்கும் $-$0·24%க்கும் இடையில் அமையும் (மாதிரிப் பொருளை நிறுக்கும் பொழுதுண்டாகும் பிழையான Δqன் குறியைப் பொருத்திருக்கும்)

பிழைகள் ஒன்றுக்கொன்று சரியீடாதல் (Compensation of errors)

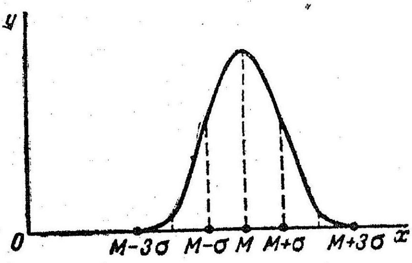
வாய்ப்பாடு (b) இன்படி அளந்தறியப்பட்ட ஒரு முடிவை மற்றென்றால் வகுத்து, பகுப்பாய்வு முடிவை அறிய முற்பட்டால், வெவ்வேறு அளந்தறியப்பட்ட முடிவுகளிலுள்ள பிழைகள் முழுவதும் அல்லது ஓரளவுக்காவது ஒன்றுக்கொன்று சரியீடாகி விடுமெனத் தெரிகிறது. பிழைகள் இப்படி சரியீடாதல் மிகவும் பலனுள்ளதாயிருப்பதால் சோதனைகளைக் கையாளும் பொழுது அவை சரியீடாகும் வகையில் செய்யப்பட வேண்டும். ஆகவேதான் எடை காணும் பொழுதெல்லாம் ஒரே தராசையும் ஒரே எடைப்பெட்டியையும் பயன்படுத்த வேண்டும். இது எதனால் என்றால், வீழ்படிவின் எடையிலிருந்து கண்ட தனிமத்தின் எடையை, சோதனைக்கு எடுத்துக் கொண்ட பொருளின் எடையால் வகுக்க வேண்டியதலாகும். எடை காணும் பொழுதெல்லாம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு ஒரே மாதிரியான கட்டுப்பாடுகளும், சூழ்நிலைகளும் கையாளப்படுகிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு பிழைகள் எல்லாம் சரியீடாகி விடுகின்றன. எப்பொழுதும் அதே தராசை பயன்படுத்தும் பிழைகள் சரியீடு செய்யப்படுகின்றன என்ற காரணத்தால் தராசின் புஜங்கள் ஒன்றுக்கொன்று நீளத்தில் சிறிது வேறுபட்டுருப்பதைப் புறக்கணித்து விடலாமென்றும், மிதவைத் திருத்தங்கள் தேவையில்லையெனவும் முன்பு எடுத்துக்காட்டப்பட்டது.

14. பகுப்பாய்வு முடிவுகளை ஆராய்தல் (Treatment of analytical results)

சென்ற பகுதியில் தெரிவித்தபடி, பகுப்பாய்வு முடிவின் மேல் தொடர்பற்ற பிழைகளின் விளைவுகளைக் குறைப்பதற்கு, பொதுவாக, ஒரு தடவை மட்டும் செய்து நிறுத்தாமல், பல தடவைகள் சோதனைகளை நடத்த வேண்டும். பெரும்பாலும் இச் சோதனைகளில் எந்த ஒரு சோதனையிலும் உண்மையான முடிவு கிடைக்காது. ஏனெனில் அவற்றிலெல்லாம் பிழைகள் மலிந்து கிடக்கின்றன. ஆகவே, பகுப்பாய்வு செய்வதன் நோக்கம், முடிவின் அனேகமாக உண்மையான மதிப்பைக் கண்டு அதன் திட்பத்தின் அளவை மதிப்பிடுவதாகும்.

முறையான பிழைகள் இல்லாதபொழுது, தொடர்பற்ற பிழைகள் காஸியன் என்று சொல்லக்கூடிய இயல்பான பங்கீட்டு முறையில் விரவிக்கிடக்கின்றன என்பதை 12ஆவது படத்தில் காணலாம். இந்த வரை படத்தில் நாம் அளக்கும் அளவின் மதிப்பையும் (x) அவை பகுப்பாய்வில் தோன்றும் நிகழ்ச்சித்தக

வையும் ஆயங்களாகக் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன[1]. 12ஆவது படத்திலுள்ள வரைபடக்கோட்டில் கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் தெளிவாகின்றன. (a) அனேகமாக உண்மையான மதிப்பு எல்லா முடிவுகளினுடைய கூட்டுச்சராசரி (M) யாகும். (b) கூட்டுச் சராசரியிலிருந்துவிலகல் மிகை அல்லது குறை ஆக இரண்டில் எதுவும் இருக்கலாம். (c) விலகலின் அளவு குறைவாயிருப்பதற்குத்தான் அதிக வாய்ப்பிருக்கிறதே ஒழிய அதிகமாயிருப்பதற்கில்லை.



படம் 12. சரிசம வாய்ப்புள்ள பிழைகளின் இயல்பான பரப்பீடு

ஓர் அளவையின் துல்லியத்தை மதிப்பிடுவதற்கு, ஒரு சோதனையில் கிடைத்த முடிவின் சராசரி விலகலும் சராசரி இருமடியின் வர்க்கமூல விலகலும் முக்கியமானவையாகும். சராசரி விலகல் (d_{av}) என்பது இடைநிலை மதிப்பிலிருந்து, சராசரி தனித்தனி விலகல் ஆகும். இவ் விலகல்களின் குறிகள் புறக்கணிக்கப்படுகின்றன ஆகவே, தொடர்பற்ற, தனித்தனி விலகல்களை $[d_1]$, $[d_2]$......$[d_n]$ எனவும், எத்தனை தடவை சோதனை செய்து அளவிடப்பட்டதோ அதை 'n' எனவும் கொண்டால், சராசரி விலகல்,

$$d_{av} = \frac{[d_1]+[d_2]+\dots+[d_n]}{n} = \frac{\Sigma[d]}{n} \qquad (1)$$

என்னும் முடிவு கிடைக்கிறது.

d_{av} ன் மதிப்பு சிறுகச்சிறுக, சோதனையின் துல்லியம் பெருகுகிறது: அதாவது தொடர்பற்றபிழைகளின் விளைவு குறைகிறது. இருப்பினும், பிழைகளின் கணித விதிப்படி பார்த்தால், தொடர்பற்ற பிழைகளின் மதிப்பை சராசரி இரு மடியின் இருமடிமூல விலகலைப் (σ) பயன் படுத்தித் துல்லியமாகக் காட்டலாம் எனத் தெரிகிறது. 'σ'வின் மதிப்பைக் கீழ்க் கண்டவாறு அடையலாம்.[2]

1 எந்த ஒரு நிகழ்ச்சியின் கணக்கியல் தகவு என்பது, கண்டு பதிவு செய்த நிலைகளின் மொத்த எண்ணிக்கையில், இந்த நிகழ்ச்சி காணப்படும் நிலைகளின் எண்ணிக்கை எந்த விகிதத்தில் உள்ளது என்பதைக் குறிக்கும் எடுத்துக்காட்டாக, 20 தடவைகளில், குறிப்பிட்ட முடிவு 4 முறை கிடைத்ததாகக் கொண்டால் (ஆ $=1{\cdot}5\%$) இம்முடிவின் நிகழ்த்தகவு $\alpha = 4:20 = 0{\cdot}2$ (அல்லது 20%). நிகழ் தகவு$\alpha = 1$ என்றால், சற்றும் தவறாத தன்மையையும், $\alpha = 0$ என்றால், முற்றிலும் நடக்க முடியாத நிலையையும் குறிக்கின்றன.

2 பெருமளவு சோதனைகள் செய்யும் பொழுது, $n-1$ இன் மதிப்பு n இன் மதிப்புக்கு அனேகமாக சமமாகிறது.

$$\sigma=\sqrt{\frac{d_1^2+d_2^2+\cdots+d_n^2}{n-1}}=\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}} \qquad (2)$$

இந்த மதிப்பைப் பயன்படுத்தி, பகுப்பாய்வின் அனேகமாக உண்மையுள்ள தொடர்பற்ற பிழையைக் கணக்கிட்டு விடலாம். கீழ்வரும் எடுத்துக்காட்டின்மூலம் இதை விளக்கலாம்.

அட்டவணை 2

Chromium Content of Standard No. 146 Steel sample (determined by the persulphate method)

Detn. No.	Chromium content x, %	Mean M	Deviation from mean d = x—M	Square deviation d^2
1.	1·12		1·12—1·13=—0·01	$0{\cdot}01^2=0{\cdot}0001$
2.	1·15		1·15 - 1·13=+0·02	$0{\cdot}02^2=0{\cdot}0004$
3.	1·11	5·66 : 5=1·13%	1·11—1·13=—0·03	$0{\cdot}02^2=0{\cdot}0004$
4.	1·16		1·16—1·13=+0·03	$0{\cdot}03^2=0{\cdot}0009$
5.	1·12		1·12—1·13=—0·01	$0{\cdot}01^2=0{\cdot}0001$
$\Sigma x=5{\cdot}66$			$d_{av}=0{\cdot}018\%$	$\Sigma d^2=0{\cdot}0019$

வரையளவு மாதிரி எஃகு, எண் 146இல், உள்ள குரோமியத்தின் அளவை பெர்சல்ஃபேட்டை பயன்படுத்திச் சோதனை செய்து கண்ட முடிவை இரண்டாவது அட்டவணையில் காணலாம்.

இம் முடிவுகளின் கணிதப் பகுப்பாய்வுக்குக் கூட்டுச் சராசரி (M), தனித்தனி முடிவுகள் இடை நிலையிலிருந்து விலகல், மேலும் சராசரி விலகல் d_{av}, ஆகியவை முதலில் கண்டு பிடிக்கப்படுகின்றன. தனித்தனி விலகல்களைப் பிறகு இரு மடியாக்கி, இவ்விருமடிகளின் கூட்டுத்தொகை (Σd^2) கண்டுப்பிடிக்கப்படுகின்றன. இரண்டாவது சமன்பாட்டில் இக் கூட்டுத் தொகையையும், n ன் மதிப்பையும் புகுத்தினால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\sigma=\sqrt{\frac{0{\cdot}0019}{4}}=\pm 0{\cdot}022\%$$

நடைமுறைக்குத் தேவையாக, σவின் மதிப்பைக் கூடியவரை துல்லியமாகக் கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம்.

$$\sigma \approx \pm\ 1{\cdot}25\times d_{av}\ldots\ldots\ldots \qquad (3)$$

ஆகவே இப்பொழுது பார்க்கும் கணக்கில்,

$$\sigma = \pm 1{\cdot}25 \times 0{\cdot}018 = \pm 0{\cdot}022\%$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

பிழைகள் கோட்பாட்டின்படி, ஏராளமான சோதனைகள் செய்து முடிவு கண்டால், $\alpha = 0{\cdot}997$ என்று அழுத்தந்திருத்தமாகக் கூறமுடியும். மேலும் தொடர்பற்ற பிழையின் மதிப்பு $\pm 3\sigma$ அல்லது $\pm 0{\cdot}066\%$ ஆகியவற்றிற்கு இடையில் அமையும் வேறு விதமாகச் சொன்னால், மிக அதிகமான சோதனைகளைச் செய்து முடிவு காணும் பொழுது, $1{\cdot}13 - 0{\cdot}066\%$ மற்றும் $1{\cdot}13 + 0{\cdot}066$ ஆகிய எல்லைக்கு வெளியில் ஆயிரத்தில் மூன்று முறைகள்தான் காணப்பட்டன.

சற்றுக் குறைவான அளவுக்கு αஇன் மதிப்பை ஒத்துக் கொண்டால், x இன் மதிப்பில் காணப்படும் ஏற்ற இறக்கம் குறுகிய எல்லையில் அமையும்.

எப்படியெனில்,

$\alpha = 0{\cdot}95$ ஆனால், $x = M \pm 2\sigma$ ($1{\cdot}086\%$க்கும், $1{\cdot}174\%$க்கும் இடையில்)

$\alpha = 0{\cdot}68$ ஆனால், $x = M \pm \sigma$ (அதாவது $1{\cdot}108$க்கும், $1{\cdot}152$க்கும்% இடையில்)

$\alpha = 0{\cdot}50$ ஆனால், $x = M \pm \frac{2}{3}\sigma$ (அதாவது $1{\cdot}115\%$க்கும், $1{\cdot}145\%$க்கும் (இடையில்)

ஆகையால் தொடர்பற்ற ஏற்ற இறக்கமுள்ள அளந்தறிந்த மதிப்புகள் எல்லாம் $x = M \pm 3\sigma$ என்ற அளவெல்லையில்தான் அனேகமாகக் கிடக்கின்றன. ஆகவே, 3σவுக்கு மேல் மதிப்புள்ள பிழைகள் எல்லாவற்றையும் தவறுகள் என ஒதுக்க வேண்டும்.

மேலே குறிக்கப்பட்டிருக்கும் முடிவுகள் எல்லாம், ஒப்புக் கொள்ளப்பட்ட பண்டைய பிழைகள் கோட்பாட்டை ஒட்டி அமைந்திருக்கின்றன. ஏராளமான சோதனைகள் செய்து முடிவுகள் கண்டால்தான் இவை பொருந்தும். நடைமுறையில் நாம் பகுப் பாய்வு செய்யும் பொழுது ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால், குறைந்த எண்ணளவுள்ள சோதனைகள் தான் செய்கிறோம். ஆகையால் பண்டைய கோட்பாடு பொருந்தாது. ஆகவே, பகுப்பாய்வு முடிவுகளை, தொடர்பற்ற பிழைகள் எப்படி பாதிக்கின்றன என்று காண்பதற்கு, அண்மைக் காலக் கணித புள்ளியியல் முறையைப் பயன்படுத்த வேண்டும். குறைந்த எண்ணளவுள்ள சோதனை களுக்கு இவை பொருந்தும். இங்கும், பண்டைய கோட்பாட்டைப் போலவே, பிழையின் மதிப்பு இருமடியின் வர்க்க மூலவிலகலுக்கு (σ) நேர்விகித சமமாயிருக்கும். ஆனால் (σ)வின் மதிப்பை, ($t\alpha$)

என்ற ஒரு காரணியால் பெருக்கி, $\sqrt{n}$ ஆல் வகுக்க வேண்டும். இங்கு $(t\alpha)$ என்னும் காரணியின் மதிப்பு, α வின் மதிப்பையும், எத்தனை தடவை சோதனை செய்யபட்டதோ அந்த எண்ணளவு (n) ஐயும் சார்ந்திருக்கும். ஆகவே உத்தேசமான பகுப்பாய்வு பிழையினளவு,

$$\Sigma = \pm \frac{t\alpha \cdot \sigma}{\sqrt{n}} \qquad (4)$$ ஆகையால்

தேவைப்படும் xஇன் மதிப்பை உள்ளடக்கிய எல்லைகளின் (நம்பகமான எல்லைகள்) மதிப்புகளைக் கீழ்கண்ட வாய்ப்பாட்டின் வழியாகக் காணலாம்.

$$x = M \pm \Sigma = M \pm \frac{t\alpha \cdot \sigma}{\sqrt{n}} \qquad (5)$$

$t\alpha$வின் மதிப்புகள், பிழைகளைப்பற்றி மட்டும் எழுதியுள்ள புத்தகங்களில், ஏராளமான (α), மற்றும் (n) ஆகியவற்றின் மதிப்புகளுக்குப் பொருந்தும்படியாகக் கணக்கிட்டுத் தரப் பட்டிருக்கும்.* சுருக்கிய அட்டவணை ஒன்று பிற்சேர்க்கை VIII என இப்புத்தகத்தின் கடைசியில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. இந்த அட்டவணையைப் பயன்படுத்தி, சோதனையில் (முன்பு குறிப் பிட்டபடி, எஃகில் உள்ள குரோமியத்தின் சதவீதத்தைக் கண்டு பிடித்தல்) வரும் நிகழ்தகவான தொடர்பற்றபிழை, நம்பிக்கை யான எல்லைகள் ஆகியவற்றைக் காண்கிறோம். முதலில் VIIIவது அட்டவணையைப் பயன்படுத்தி $t\alpha$ வின் மதிப்பைக் காண்கிறோம். இந்த அட்டவணையைப் பயன்படுத்தும் பொழுது, சோதனைகளின் எண்ணளவைக் கொடுக்காமல், K என்னும் காரணியின் மதிப்புகள் தான் இங்கு கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன என்பதை மனத்தில் நிறுத்த வேண்டும். K இன் மதிப்பு n இன் மதிப்பைவிட ஒன்று குறைந்திருக்கும். $(K=n-1)$ நாம் பார்த்துக் கொண்டிருக்கும் சோதனையில் $K=5-1=4$. நாம் நம்பகமான α வின் மதிப்பை 0·95 (அனேகமாக எல்லா வேளைகளிலும் இந்த மதிப்பை எடுத்துக் கொண்டால் போதுமானது) என எடுத்துக் கொண்டு படுக்கை வரிசையிலுள்ள K இன் மதிப்பை 4 எனக் கொண்டு பார்த்தால், $t\alpha$ வின் மதிப்பு 2·78 எனக் கிடைக்கிறது. இம் மதிப்பை நான்காவது சமன்பாட்டில் புகுத்தினல்,

$$\Sigma = \pm \frac{2{\cdot}78 \times 0{\cdot}022}{\sqrt{5}} = \pm 0{\cdot}027\%$$

என்று முடிவடைகிறது.

நிகழ்தகவு பிழையான Σவின் மதிப்புதான், பகுப்பாய்வின் திட்பமாகும். அதாவது, தொடர்பற்ற பிழையினல் இருதி

முடிவு பாதிக்கப்படுமளவு ஆகும். x இன் உண்மையான மதிப்பைக் கொண்ட, நம்பகமான எல்லைகளாவன;

$$x=1{\cdot}13\pm0{\cdot}027\%$$

அதாவது 1·103 லிருந்து 1·157% வரை நம்பிக்கையான αவின் மதிப்பு 0·99 எனக்கொண்டால்,

$$\Sigma=\pm\frac{4{\cdot}60\times0{\cdot}022}{\sqrt{5}}=\pm0{\cdot}045\%$$

மேலும், $x=1{\cdot}13\pm0{\cdot}045$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. இம் முடிவு 1·085% இலிருந்து 1·175% வரையுள்ள முடிவை ஒத்திருக்கிறது.

பிழைகளின் பண்டைய கோட்பாடுகளின்படி, இந்த நம்பக மதிப்புகள். x இன் மதிப்பிற்கு எல்லைகள் சற்று குறுகலாக இருக்கும். ஐந்தாவது சமன்பாட்டில் $t\alpha$ வின் மதிப்பை, $k=\infty$ என எடுத்துக் கொண்டு, புகுத்திஞல், இம்மதிப்புகள் கிடைக்கும். ஆகவே $\alpha=0{\cdot}99$ என்று கொண்டால்,

$$x=1{\cdot}13\pm\frac{2{\cdot}58\times0{\cdot}022}{\sqrt{5}}=1{\cdot}13\pm0{\cdot}025$$

என்ற மதிப்பு கிடைக்கிறது. இது 1·105%க்கும், 1·155%க்கும் இடையில் இருக்கின்றது.

அட்டவணையைப் பார்க்கும் பொழுது, nஇன் மதிப்பு உயரும் பொழுது $t\alpha$வின் மதிப்பு குறைவதைக் காட்டுகிறது. இக் குறைவு $\sqrt{n}$இன் உயர்வைப் போன்று, Σ என்னும் நிகழ்தகவான தொடர்பற்ற பிழையைக் குறைக்கும். xன் நம்பக எல்லைகளையும் குறுக்கும். nன் மதிப்பு சிறிதாயிருக்கும் பொழுது இதன் விளைவு மிக அழுத்தந்திருத்தமாகத் தெரியும். எடுத்துக்காட்டாக, இரண்டிலிருந்து, மூன்று நான்கு, ஐந்து சோதனைகள் என்று போகும் பொழுது, $t\alpha$வின் மதிப்பும் $\sqrt{n}$ இன் மதிப்பும் குறை கின்றன. nஇன் மதிப்பு மேலும் கூடும் பொழுது இவற்றின் மதிப்புகள் வேகமாகக் குறைகின்றன. அதற்குப்பிறகு, இப்படிக் குறைவது மெதுவாக நடக்கின்றது. வெகு சீக்கிரத்தில், திட்பம் அதிகமாவது அனேமாக ஒரு நிலைக்கு வந்து, அதற்கு மேல் பல சோதனைகளுக்கும் செலவிடும் வேதியியல் பொருட்கள், நேரம், உழைப்பு அவ்வளவுக்கும் தகுந்த பலன் கிடைக்காத நிலை ஏற்பட்டு விடும்.

மேலே சொன்ன Σ வின் மதிப்பைக் கணக்கிடும் பொழுது, பகுப்பாய்விலுள்ள தொடர்பற்ற பிழைகளிஞல்தான் இம்மதிப்பு

பாதிக்கப்படுகின்றதே தவிர, முறையான பிழைகளின் விளைவு இதிலடங்கவில்லை என்பதை நினைவிலிருத்தவேண்டும். திட்பம் மிக உயர்ந்த நிலையில் அமைந்த போதிலும் பகுப்பாய்வு முற்றிலும் தவருகப் போகலாம். அதாவது பகுப்பாய்வில் முறையான பிழைகள் இருப்பினும்: Σவின் மதிப்பு சிறிதாயிருக்கும். Σ எனப்படும் நிகழ்தகவு தொடர்பற்ற பிழையுடன், M எனப்படும் கூட்டுச் சராசரிப் பகுப்பாய்வு முடிவுக்கும், சோதனை மூலம் கண்டு பிடிக்கும் A என்ற தனிமத்தின் உண்மையான உட்பொருளின் அளவுக்குமுள்ள வேறுபாட்டை ஒப்பிட்டுப் பார்ப்பதன் வழியாக முறையான பிழையின்மையை உறுதிப்படுத்தலாம். ($\triangle = M - A$) $\triangle < \Sigma$ என்ருல் முறையான பிழைகள் இல்லையென்று பொருள். மாருக $\triangle \geqslant \Sigma$ ஆனுல் முறையானப் பிழைகள் உள்ளன எனப் பொருள்.

வாய்ப்பாடுகளிலிருந்து வேதிச் சுத்தமான பொருள்களின் உண்மையான உட்பொருளடக்கத் தனிமங்களைக் கணக்கிட்டு விடலாம். செயற்கையாகத் தயார் செய்த கலவைகளிலும் கூட Aஇன் மதிப்பைக் கணக்கிட்டு விடலாம். இதற்கு மாருக தொழிற் சாலையில் தயாராகும் பொருள்கள், பலவகை இயற்கைப் பொருள்கள் ஆகியவற்றிலுள்ள தனித்தனி தனிமங்களின் உட்பொருளடக்கம் நமக்குத் தெரியாது. அவற்றை ஏதாவதொரு வகை பிழையைக் கொண்ட பகுப்பாய்வு முடிவுகளிலிருந்து கணக்கிடவேண்டும். அப்படிப்பட்ட வேளைகளில், பல சோதனைக் கூடங்களில் மிகக் கவனத்துடன் பல முறைகளைக் கையாண்டு பல சோதனைகளில் கிடைத்த முடிவுகளின் சராசரி மதிப்பு, குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் உண்மையான உட்பொருளடக்கம் எனக் கொள்ளப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, வரையளவான எஃகு எண் 146க்கு, அதனுடன் இணைந்திருக்கும் சான்றிதழ்ப்படி, சோவியத் யூனியனிலுள்ள ஐந்து பெரிய சோதனைச்சாலைகளில், ஐந்து வெவ்வேறு முறைகளைக் கையாண்டு, குரோமிய உலோகத்தினளவைப் பகுப்பாய்வு செய்திருக்கிருர்கள். முடிவுகள் 1·12லிருந்து 1·6% வரையுள்ள எல்லையில் அடங்கி இருக்கின்றன எல்லா முடிவுகளின் கூட்டுச் சராசரி (1·14%)க்கு, கொடுக்கப் பட்டிருக்கும் தனிமத்தின் நிலைநாட்டப்பட்ட உட்பொருளடக்கம் எனப்பெயர். இதைத்தான் உண்மையான உட்பொருளடக்க (A) மாகக் கொள்வது வழக்கம். நடைமுறையில் எவ்வெப் பொழுது வரையளவான மாதிரியைப் பயன்படுத்துகிருேமோ அவ்வப் பொழுதெல்லாம் நிலைநாட்டப்பட்ட உட்பொருளடக் கத்தைத்தான் எடுத்துக் கொள்வது வழக்கம். எடுத்துக் காட்டாக, பல சோதனைகளுக்குப் பயன்படும் பொருள்களின்

கரைசல்களை வரையளவு செய்யும் பொழுதும் சோதனைச் சாலையில் நடக்கும் வேலைகளை மேற்பார்வை பார்க்கும் வகையில் முடிவுகளைச் சோதித்துப் பார்க்கும் பொழுதும், மேலும் புதிய பகுப்பாய்வு முறைகளின் உண்மைகளை உறுதிசெய்யும் பொழுதும் இது பயன்படுகிறது.

நிலைநாட்டப்பட்ட உட்பொருளளவு, ஒரு பகுப்பாய்வின் முடிவு சரியானதா அல்லவா எனக்காணப் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, நாம் பார்த்து கொண்டிருக்கும் கணக்கில், $A=1{\cdot}14\%$ மற்றும் $M=1{\cdot}13\%$ என்று தெரிகிறது. ஆகையால், பெர்சல்ஃபேட்டு முறையில் குரோமியத்தினளவைக் காணும் முறையின் துல்லியத்தை, பிழையின் மதிப்பைக் கொண்டு உறுதிப்படுத்தலாம்.

$$\triangle = M - A = 1{\cdot}13 - 1{\cdot}14 = -0{\cdot}01\%$$

$\triangle$வின் மதிப்பையும், Σவின் மதிப்பையும் (αவின் மதிப்பு 0·95) ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும் பொழுது $0{\cdot}01 < 0{\cdot}027$ எனத் தெரிகிறது. ஆகவே உண்மையான மதிப்பிலிருந்து பகுப்பாய்வு முடிவு விலகுவது, பகுப்பாய்வில் வரும் நிகழ்தகவு தொடர்பற்ற பிழையினளவை விடக்குறைவானது. வேறுவிதமாகச் சொன்னால் பகுப்பாய்வு முடிவின் உண்மையான பிழை (—0·01%)யினளவு, தொடர்பற்ற பிழையின் நிகழ்தகவு எல்லைகளுக்குள் அடங்கி விடுகிறது. ஆகவே இம்முறை, முறையான பிழைகள் அற்றதாகும் எனமுடிவு கட்டலாம்.

நன்கு பரிசோதித்து தூய்மை நிலைநாட்டப்பட்ட வேதிப் பொருள்களையும், நன்கு சோதித்துக் கண்ட பகுப்பாய்வு முடிவுகளையும் பயன்படுத்தினால்தான் முறையான பிழைகளைத் தவிர்க்க முடியும். அப்படிச் சோதிக்கும் பொழுது ஒரு வெற்று சோதனை நடத்துவது வழக்கம். அதாவது நாம் சோதனைக்குட் படுத்தியிருக்கும் பொருளை விடுத்து, அளவிடப் போகும் தனிமத்தை எடுத்துக் கொண்டு அதனளவை, வேதிப் பொருள்களை மட்டும் கொண்டு கண்டு பிடித்தலாகும். வெற்றுச் சோதனையின் முடிவிலிருந்து, கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் வேதியியல் பொருள்களைப் பயன்படுத்திக் கண்ட பகுப்பாய்வு முடிவுகளில் ஒரு திருத்தம் செய்யமுடியும்*.

15. அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் கணக்கிடும் முறை (Calculations in quantitative analysis)

பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது கிடைக்கும் எடை அல்லது பருமப்புள்ளி விவரங்களிலிருந்து பகுப்பாய்வின் இறுதி முடிவைக் கணக்கிடுவது வழக்கம்.

முடிவைக் கணக்கிடுவது என்பது பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது நடக்கும் மற்றெந்த வேலையைவிட முக்கியத்தில் குறைந்தல்ல. தொழிற்சாலைகளில் சோதனை அறைகளிலிருந்து பகுப்பாய்வு செய்து கிடைத்த முடிவுகள் கைக்கு வந்தவுடன் அங்கு கையாளும் முறையை உடனே முடிவுக்குத் தகுந்தபடி திருத்திக் கொள்வார்கள். அப்படிப்பட்ட வேளைகளில் கணக்கிடு தலில் பிழைகள் புகுதல் எவ்வளவு தீங்கு விளைவிக்குமென நன்கு விளங்குகிறது. ஆகவேதான், அளவறி பகுப்பாய்வு கற்கும் மாணவன் கணக்கிடும் பொழுது மிகமிகக் கவனமாயிருக்கத் தன்னைப் பழக்கிக் கொள்ளவேண்டும்.

இப்படிக் கணக்கிடும்பொழுது பயன்படும் எண்களின் மதிப்பு தோராயமானதாகையால் கணக்கிட்டுக் கண்ட முடிவுகளும் தோராயமானதாகத்தானிருக்கவேண்டும். இக் காரணத்தால். முடிவு எந்த அளவுக்குத் திட்பமுள்ளதாயிருக்க வேண்டுமென் பதைத்தெள்ளத் தெளிவாக அறிந்திருக்கவேண்டும். பகுப் பாய்வின் திட்பத்திலிருந்து அல்லது தேவையான அளவு திட்பம் எவ்வளவு என்பதிலிருந்து இதைத் தீர்மானிக்கலாம். அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் நாம் சந்திப்பது இரண்டு வகையான கணக்கீடு முறைகளாகும். அதாவது திட்பமானது ஒன்று, தோராயமானது மற்றொன்று.

திட்பமான கணக்கிடும் முறை (Precise calculation) பகுப் பாய்வு எவ்வளவு திட்பமுள்ளதாய் செய்யப்படுகிறதோ அவ்வளவு திட்பமுள்ளதாக இறுதியான முடிவைக் காண வேண்டியதை இத் தலைப்பில் சேர்க்கலாம். கணக்கிடும் முறையில் தவறுதலுக்காக, மிகவும் பிரயாசைப்பட்டுக் கிடைத்த சோதனை யின் திட்பத்தை நழுவ விடுவது, ஒப்புக் கொள்ளக்கூடிய வாத மல்ல என்பது வெளிப்படை. ஆயினும், ஒரு சோதனையின் முடிவுக்கு, அதில் கண்ட உண்மையான திட்பத்துக்கு மேல் அதிகமான தசாம்ச எண்களால் குறித்தால் அதுவும் தவறுதான்.

ஒரு கணக்கிடப்பட்ட முடிவை எந்த அளவு திட்பத்துடன் வெளியிட வேண்டும் என்னும் அடிப்படைவிதி, பத்தாவது பிரிவில் முன்பே சுட்டிக் காட்டப்பட்டது. இவ்விதியின்படி ஒரு முடிவை எண்ணால் எழுதும்பொழுது குறிப்பிடும் பொருளுடைய இலக்கங்களின் எண்ணிக்கை கடைசி இலக்கம் மட்டும் ஐயமுடைய மற்றதாகவுள்ளபடி அமைந்திருக்க வேண்டும்.

பொருளுடைய இலக்கங்களாவன: ஓர் எண்ணிலுள்ள எல்லா இலக்கங்களும், தெரியாத இலக்கங்களுக்குப் பதிலாக

நிற்கும் பொழுதும், அல்லது எண்ணைத் திருத்தம் செய்யும் பொழுதும் இடப்புறமுள்ள பூஜ்யங்களும், வலப்புறமுள்ள பூஜ்யங்களும் நீங்கலாக மற்றெல்லா இலக்கங்களும் எடுத்துக் காட்டாக 0·0035 என்னும் எண்ணில் (3), (5) என பொருளுடைய இலக்கங்கள் உள்ளன. ஏனெனில் அதிலுள்ள மூன்று பூஜ்யங் களும் இவ்விரண்டு பொருளுடைய எண்களின் இடத்தை சுட்டிக் காட்டும் வகையில்தான் அமைந்திருக்கின்றன. 7·2500 என்னும் எண்ணிலுள்ள பூஜ்யங்கள் பொருளுடையவை அல்ல. இவ்வெண், தொழில் நுட்பத்துறை சார்ந்த தராசில் நிறுத்த எடையைக் குறிக்குமாயினும், அல்லது அதிக திட்பமுள்ள எடையைத் திருத்தம் செய்வதால் கிடைத்ததாயினும், கடைசியிலுள்ள பூஜ்யங்கள் பொருளுடைய இலக்கங்கள் ஆகா. இதற்கு மாறாக, 0·0001 முதல் 0·0002 கிராம் திட்பமுடைய வேதியியல் பகுப் பாய்வுத் தராசில் நிறுத்த எடையாக இந்த 7·2500 என்ற எண் இருக்குமானால், இரண்டு பூஜ்யங்களும் பொளுடைய இலக்கங் களாகி விடுகின்றன, ஓர் எண்ணின் மத்தியிலுள்ள பூஜ்யங்கள் யாவும் பொருளுடைய இலக்கங்களாகும். 10·0305 என்னும் எண்ணிலுள்ள எல்லா பூஜ்யங்களும் பொருளுடைய இலக்கங் களாகும்.

பொருளுடைய எண்களை, தசாம்சபின்ன எண்களிலிருந்து வேறுபடுத்திப் பார்க்கவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, 0·0035 என்னும் எண்ணில் நான்கு தசாம்ச இடங்கள் உள்ளன. ஆனால் இரண்டு பொருளுடைய இலக்கங்கள் தான் உள்ளன. 10·0305 என்னும் எண்ணிலும் நான்கு தசாம்ச இடங்கள் உள்ளன, ஆனல் ஆறு பொருளுடைய எண்கள் உள்ளன.

பகுப்பாய்வில் ஒருவர் கையாளும் எண்ணளவைகள் ஒன்றுக் கொன்று திட்ப அளவில் வேறுபடலாம். கணக்கிடுவதற்குப் பயன்படுத்தப்பட்ட அளவைகளின் திட்பத்தைவிட கணக்கிடுதலில் இறுதியில் கண்ட முடிவு அதிகமான திட்பத்தைப் பெற்றிருக்க முடியாது என்பது வெளிப்படை. ஆகவே, பகுத்தறிவுக்கு ஒத்த வகையில் ஒரு கணக்கைச் செய்யும் பொழுது, முதலில் நாம் பயன்படுத்தும் அளவைகளில் குறைந்த திட்பமுள்ளதை அறிய வேண்டும். இதைப் பொருத்து, இறுதி முடிவில் எத்தனை தசாம்ச இடங்கள் அல்லது பொருளுடைய இலக்கங்கள் இருக்கவேண்டு மென்பதை நிர்ணயிக்கவேண்டும்.

கணக்கிடும் பொழுது எண்ணளவுகளைக் கூட்டல் அல்லது கழித்தல் செய்ய நேரிட்டால் குறைந்த தசாம்ச இடங்களை

யுடைய எண் குறைந்த திட்பமுடையதாகக் கருதப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, 5·2727 கிராம்கள், 0·075கி; 3·7கி. மற்றும் 2·12கி என்று பல எடைகள் குறிக்கப்பட்டால், இதில் மிகக் குறைந்த திட்பமுடைய எடை 3·7கி ஆகும். ஏனெனில் இங்கு கிராமில் பத்திலொரு பங்கைக் குறிக்கும் இலக்கம் நம்பகமற்றதாயுள்ளது. இவ்வெடைகளையெல்லாம் கூட்டும் பொழுது, இதே எண்தான் நம்பகமற்றதாயுள்ளது என்பது வெளிப்படை.

ஆகவே, கணக்கிடும் பொழுது, வெவ்வேறு அளவைகளிலுள்ள தசாம்ச இடங்களை எடுத்துக் கொள்வதில் பொருளில்லை என்பது வெளிப்படை. ஏனெனில் கடைசியிலுள்ள பல இலக்கங்கள் திருத்தப்படவேண்டியவையாகும். இப்படிச் செய்யும்பொழுது மேலும் ஓர் இலக்கத்தை விட்டு விடுவது வழக்கம்.[1] நாம் பார்க்கும் கணக்கில், இரண்டாவது தசாம்ச இடத்தை, இறுதி முடிவு எழுதும் பொழுது விட்டு விடவேண்டும். ஆகவே இந்தக் கணக்கைக் கீழ்க்கண்டபடி செய்யவேண்டும்.

$x = 5{\cdot}27 + 0{\cdot}08 + 3{\cdot}7 + 2{\cdot}12 = 11{\cdot}17$ கிராம்கள் முடிவாக $x = 11{\cdot}2$ கிராம்கள் என எழுதவேண்டும். பெருக்கல், வகுத்தல் செய்யும் பொழுது, குறைந்த திட்பமுடைய எண், குறைந்த பொருளுடைய இலக்கங்களைக் கொண்ட எண்ணாகும். இறுதி முடிவிலும் இதே எண்ணளவுள்ள பொருளுடைய இலக்கங்கள் விடவேண்டும். இங்கும், ஒவ்வொரு அளவையிலும் ஒரு கூடுதலான இலக்கத்தை வைத்துக் கொள்வது நலமாகும். இதை இறுதிமுடிவில் தள்ளிவிடலாம். இதை விளக்கும் வகையில், இரண்டாவது, பிரிவில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் புள்ளி விவரங்களிலிருந்து, சாதாரண உப்பிலுள்ள குளோரின் அளவைக் கணக்கிடுவோம். கீழ்க்கண்ட வாய்ப்பாட்டிலிருந்து இந்த கணக்கைச் செய்யலாம்,

$$\%\mathrm{Cl} = y = \frac{q A_{\mathrm{Cl}} \cdot 100}{M_{\mathrm{AgCl}}\, G}$$

இங்கு, q என்பது AgCl வீழ்படின் எடை (0·1290)கி

G என்பது எடுத்துக்கொண்ட NaCl எடை (0·0536)கி A_{Cl} என்பது, குளோரின் அணுஎடை எண் (35.453) M_{AgCl} என்பது AgClன் மூலக்கூறெடை எண் (143·32)

1 ஒரு எண்ணைத் திருத்தும் பொழுது, விலக்கப்பட்ட முதல் இலக்கம் 5 அல்லது அதற்குமேல் இருப்பின், விடாது வைத்திருக்கும் கடைசி எண்ணுடன் 1 ஐக் கூட்டவேண்டும். இங்கு இதைத்தான் செய்திருக்கிறது.

இங்கு மிகக் குறைந்த திட்பமுடைய எண் 0·0536 ஆகும். ஏனெனில் இதில் மூன்று பொருளுடைய இலக்கங்கள் உள்ளன. மற்றவை நான்கு அல்லது ஐந்தைக் கொண்டிருக்கின்றன.[1] ஆகவே பகுப்பாய்வு முடிவிலும் மூன்று பொருளுள்ள இலக்கங்கள் இருத்தல்வேண்டும். மற்ற அளவைகளை மேலும் ஓர் இலக்கம் இருக்கும்படி திருத்திவிடவேண்டும். இதன்படி பார்த்தால்,

$$y=\frac{0{\cdot}1290\times35{\cdot}46\times100}{143{\cdot}3\times0{\cdot}0536}=59{\cdot}54\%$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. இறுதியில் மூன்று பொருளுடைய இலக்கங்களுக்குத் திருத்தினால் $y=59{\cdot}5\%$ எனக்கிடைக்கிறது. இதே கணக்கிடுதலை, மேலும் ஒரு இலக்கத்தை எடுத்துக் கொள்ளாமல் செய்தால், 59·6% என்ற வேறொரு முடிவுகிடைத்து விடுகிறது. ஆயினும் எண்ணிலுள்ள கடைசி இலக்கம் நம்பக மானதல்லவாகையால் இந்த முடிவும் ஒப்புக்கொள்ளக் கூடியது தான். ஆகவே கணக்கிடும் பொழுது, கூடுதலான ஓர் இலக்கத்தை வைத்துக் கொள்வது விரும்பத்தக்கது. ஆனால் இன்றியமையாததல்ல. சில வேளைகளில் (எடுத்துக்காட்டாக நான்கு இலக்கங்களையுடைய மடக்கையில் கூடுதலாக ஐந்தாவது இலக்கம்) இது சாத்தியமில்லை.

பெரும்பான்மையான வேளைகளில், சோதனைகளில் கிடைக்கும் புள்ளி விவரங்கள் (எடைகள் மற்றும் பருமன்கள்) நான்கு இலக்கங்களைக் கொண்ட எண்களாகும். ஆகவே இவற்றி லெல்லாம், பகுப்பாய்வு முடிவுகளைக் கொடுக்கும் பொழுது நான்கு பொருளுடைய இலக்கங்களைக் கொடுக்கவேண்டும். இப்படிப்பட்ட இலக்கங்களைக் கொண்டு கணக்கிடுவதற்கு நான்கு இலக்கங்கள் கொண்ட மடக்கையும், எதிர்மடக்கையும் வசதியாகப் பயன்படுகின்றன. இறுதி முடிவில் மூன்று பொருளுடைய இலக்கங்கள் இருந்தால் போதும் என்றால் வழுக்குக் கணிப்பானைப் பயன்படுத்தலாம்.

தோராயமாகக் கணக்கிடுதல் (Approximate Calculation)

முன்பே தெரிவித்தபடி, பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது பல தோராயமான கணக்கிடுதல்களைச் செய்யவேண்டியது அவசியமாகிறது. இவற்றிற்கு அதிகமான திட்பம் தேவையில்லை. எடுத்துக் காட்டாக, பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக் கொள்ளும் மாதிரிப்

1 முடிவுகளைச் சதவீதத்திற்கு மாற்றப் பயன்படும் 100 என்னும் காரணி, ஒரு திட்பமான எண் ஆகையால், அதிலுள்ள பொருளுடைய எண்களின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவில்லை.

பொருளின் எடை தோராயமாக எவ்வளவு இருந்தால் சோதனை செய்வதற்கு வசதியாயிருக்குமெனக் கணக்கிடுதல், மேலும் குறிப்பிட்ட அயனியை வீழ்படிவாக்கத் தேவைப்படும் வீழ்படிவாக்கும் பொருளின் தோராயமான அளவு முதலியன. இவ்வகையான அளவைகளின் எடைகள் மிகத் திட்பமாகத் தெரிய வேண்டியதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு குறிப்பிட்ட மாதிரிப் பொருளை ஒரு கிராம் எடுத்துக் கொண்டால் மிகவும் பொருத்தமாக இருக்குமென்று வைத்துக்கொண்டால் 0·1 அல்லது 0·2 கி. அதிகமாக அல்லது குறைவாக எடுத்துக் கொண்டால், அதனால் ஒரு குறிப்பிடத்தக்க மாற்ற மேற்பட்டுவிடாது. ஏனெனில் நாம் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டிய அளவு, மிகவும் பொருத்தமான அளவுக்குத் தோராயமாக ஒத்திருந்தால் போதுமானது. இதே விதமாக, வீழ்படிவாக்கும் பொருளையும் மிகத் திட்பமாக எவ்வளவு தேவைப்படும் எனக் கணக்கிடத் தேவையில்லை. ஏனெனில் நடைமுறையில் வீழ்படிவு முற்றிலும் இம்மியும் விட்டுப் போகாமல் ஏற்படவேண்டுமாகையால், வீழ்படிவாக்கும் பொருள் மிக அதிகமாகத்தான் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆகவே இத்தகைய காரியங்களுக்கு தோராயமாகக் கணக்கிட்டால் போதுமானது என்பது வெளிப்படை. இங்கு இலக்கங்களை தாராளமாகத் திருத்திக் கொள்ளலாம். எடுத்துக்காட்டாக, 0·536கி சோடியம் குளோரைடிலுள்ள குளோரினை வீழ்ப்படிவாக்கத் தேவையான சில்வர் நைட்ரேட்டைக் கணக்கிட்டுக் கண்டுபிடிப்போம்.

58·443கி சோடியம் குளோரைடை வீழ்படிவாக்க 169·88கி சில்வர் நைட்ரேட் தேவை. 0·0536கி சோடியம் குளோரைடை வீழ்படிவாக்க x கி. $AgNO_3$ தேவை.

நமக்குத் தோராயமான முடிவுதான் தேவையாதலால், NaCl உடைய தொடக்கத்திலுள்ள எடையான 0.0536 கிராமை, 0·05கி எனத் திருத்திக் கொள்ளலாம். அப்படியானால், மற்ற எண்கள் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு கூடுதலான இலக்கத்தை எடுத்துக் கொண்டால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$x = \frac{0{\cdot}05 \times 170}{58} = 0{\cdot}15 \approx 0{\cdot}2\text{கி.}$$

கூடுதலான இலக்கத்தை எடுத்துக் கொள்ளாமலே கணக்கிடுதலை மேலும் எளிதாக்கினால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது. இங்கு கூடுதலான இலக்கத்தை விட்டு விடுவது ஏற்கத்தக்கதாகும்.

$$x = \frac{0{\cdot}05 \times 200}{60} \approx 0{\cdot}2 \text{ கி.}$$

இதைப் பார்க்கும் பொழுது, தேவையான திட்பத்தை மட்டும் எடுத்துக் கொண்டால், கணக்கிடுதல் பல வேளைகளில் மிக எளிதாகி விடுகிறது.

வினாக்களும் - உக்திக்கணக்குகளும் (Questions and Problems) ஒன்று முதல் பதினைந்து பிரிவுகள் வரை.

1. அளவறி, பருமனறி பகுப்பாய்வுகளின் இன்றியமையாத தத்துவங்கள் யாவை?

2. $CaCO_3$ இலிருக்கும் Ca^{++}வின் அளவைக் கண்டு பிடிப்பதற்கு, 0.4116கி $CaCO_3$ஐ; HClஇல் கரைத்து, கரைசல், காரத்துவம் அடையும்வரை NH_4OH கலந்து Ca^{++} அயனியை, அமோனியம் ஆக்சலேட்டைக் கொண்டு வீழ்படிவாக்கப்பட்டது (இவ்வினைக்குரிய சமன்பாட்டை எழுதவும்). வீழ்படிவான $CaC_2O_4\,2H_2O$ வை, வடிகட்டி, நன்றாகக் கழுவி, சுட்டு, எடை காணப்பட்டது. வீழ்படிவைச் சுடும் பொழுது அது CaO வாக மாறுகிறது. (வினையின் சமன்பாட்டை எழுதவும்) CaO வின் எடை 0·2302கி, $CaCO_3$ இல் உள்ள கேல்சியத்தின் சதவீதத்தைக் கணக்கிடு.

விடை : 40·00%

3. 20·00க.செ.மீ H_2SO_4 கரைசலை நடுநிலையாக்க, ஒரு க.செ. மீட்டரில் 0·004000 கி எடையுள்ள 30·00-க.செ.மீ NaOH தேவை. ஒரு லிட்டர் சல்பூரிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள அமிலத்தின் எடையைக் கணக்கிடு.

விடை : 7.356 கி.

4. எடையறி பகுப்பாய்வைவிட, பருமனறி பகுப்பாய்விலுள்ள அனுகூலங்கள் யாவை?

5. நிறஅளவு பகுப்பாயவின் தத்துவமென்ன? அதைப் பயன்படுத்தும் மிக முக்கியமான துறை எது?

6. 1.0000கி வார்ப்பிரும்பை மின் உலையில் சுடும் பொழுது 74.00மி.லி. கார்பன் டை ஆக்சைடு வாயுவைக் கொடுக்கிறது. இம் மாதிரி வார்ப்பிரும்பில் கார்பன் சதவீதம் எவ்வளவு?

நினைவுக்குறிப்பு : கார்பன்டை ஆக்சைடின் பருமனை வரையளவு நிலைக்கு மாற்றவேண்டும். ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடை அளவுள்ள எந்த வாயுவின் பருமனும் வரையளவு நிலைகளில்

(0'செ.கி வெப்பநிலை 760மி.மீ அழுத்தம்) 22·4 லிட்டர் ஆகும் என்ற விதியை அடிப்படையாகக் கொண்ட கணக்கு

விடை — 3·97%

7. பகுப்பாய்வு வேதியியல் தராசில் நிறுக்கும் பொழுது அதன் திட்பம் என்ன?

8. பூஜ்யக்கோடு (a) தராசின் உத்திரத்தின் நடுவில் இருக்கும் பொழுதும் (b) உத்திரத்தின் இடது கோடியில் இருக்கும் பொழுதும் ஏறியின் எடை எவ்வளவு?

ஏறியை ஒரு சிறு அளவுகோல் பிரிவு இடப்பெயர்ச்சி செய்தால், வலப்புறத்தராசுத் தட்டில் எவ்வளவு எடை மாற்றம் செய்து சரி கட்டலாம்?

9. ஒரு தராசின் உணர்வு நுட்பம் என்றால் என்ன? அது எந்தக் காரணிகளைப் பொருத்திருக்கிறது? அதைச் சோதனை வழியாக எப்படிக் கண்டுபிடிப்பது?

10. தராசின் உணர்வு நுட்பத்தை எப்படி ஒழுங்கு படுத்துவது?

11. தராசின் உத்திரத்தின் ஈர்ப்பு மையத்திற்கும், தாங்கு புள்ளிக்குமிடையிலுள்ள இடைவெளியை மிகக் குறைப்பது ஏன் விரும்பத்தக்கதல்ல?

12. கீழ்க்கண்ட குறிமுள் அளவீடுகளிலிருந்து தராசின் பூஜ்யப் புள்ளியைக் கணக்கிடு.

இடது : 17·8; 17.6 பிரிவுகள்
வலது : 4·0; 4·2; 4·4 பிரிவுகள்

விடை : 10·9 பிரிவுகள்

13. கீழ்க்கண்ட குறிமுள் அளவீடுகளுக்கு தராசின் உணர்வு நுட்பத்தையும், அளவுகோல் பிரிவின் மதிப்பையும் கொடுக்கப் பட்டிருக்கும் எடையில் கணக்கிடுக.

(a) 6வது கோட்டில் ஏறி அமர்ந்திருக்கும் பொழுது,

இடது : 14·2; 14·0; பிரிவுகள்
வலது : 2·4; 2·6; 2·8 பிரிவுகள்

(b) 7ஆவது கோட்டில் ஏறி அமர்ந்திருக்கும் பொழுது

இடது :18·3; 18·1 பிரிவுகள்
வலது : 4·3; 4·5; 4·7 பிரிவுகள்

விடை: உணர்வு நுட்பம் 3·0 பிரிவுகள்; அளவுகோல் பிரிவின் மதிப்பு 0·33 மி.கி.

14. ஒரு தராசின் பூஜ்யப்புள்ளி 10·5 பிரிவுகள் 7·18கி எடையை வலப்புறத்தட்டில் வைத்து ஒரு மூசை நிறுக்கப் பட்டது. ஏறியைப் பல இடங்களில் வைத்து, நிலைத்து நிற்கும் புள்ளிகளைக் கண்டு கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

ஏறியின் நிலை	நிலைப்புள்ளி
5வது பிரிவு	7·2 பிரிவுகள்
6வது பிரிவு	9·7 பிரிவுகள்
7வது பிரிவு	12·2 பிரிவுகள்
8வது பிரிவு	14·7 பிரிவுகள்

மூசையின் எடையைக் கண்டுபிடி

விடை : 7·1863கி

15. ஒரு தராசின் பூஜ்யப்புள்ளி 9·5 பிரிவுகள் ஏதோ ஒரு எடையளவில், அதன் உணர்வு நுட்பம் 3·0 பிரிவுகள். (a) இணைந்து கொள்ளும் முறையில் எடைகாணும் பொழுது பூஜ்யப்புள்ளிக்கும், நிலைப் புள்ளிக்குமுள்ள விலகலை கணக்கி லெடுக்காது தள்ளக்கூடிய அளவு எவ்வளவு என்று கண்டுபிடி. (b) நிலைப்புள்ளி 9.1 பிரிவுகளாயிருக்கும் பொழுது நிறுப்பதை நிறுத்தினால், எவ்வளவு பிழை ஏற்படுமெனக் கணக்கிடு.

விடை : (a) 0·6 பிரிவு அல்லது அதற்கு குறைவு
(b) 0·13 மி.கி

16. நிறுக்கப்படவேண்டிய பொருளின் வெப்பநிலை தராசின் வெப்பநிலைக்கு ஏன் சமமாயிருக்க வேண்டுமென்பதை விவரி.

17. தராசின் இடது தட்டில் வைத்து எடைகாணும் பொழுது ஒரு எடை காணும் புட்டியின் எடை 12·7544கி வலது தட்டில் வைத்து காணும் பொழுது 12·7538கி தராசின் புஜங்களின் நீள வேறுபட்டால் தோன்றிய பிழையைத் திருத்தி புட்டியின் எடையைக் கணக்கிடு.

விடை : 12·7541 கி

18. ஒரு தராசின் வலது இடது புஜங்களின் நீளம் முறையே 79·90, 80.00மி.மீ ஆகும். இடதுபுறத் தட்டில் வைத்து நிறுக்கும் பொழுது ஒரு மூசையின் எடை 7·1540 கி. மூசையின் உண்மையான (காற்றில்) எடை என்ன?

விடை ; 7·1440 கி

19. ஒரு பேரியம்சல்ஃபேட்டு (ஒப்பு அடர்த்தி=4·5) வீழ்படிவின் எடை 0·6000கி. (காற்றில்), வெற்றிடத்தில் அதன்

எடை என்ன? அலுமினிய எடைகள் (ஒப்பு அடர்த்தி 2 6) பயன் படுத்தப்பட்டன. காற்றின் அடர்த்தி 0·0012கி.க.செமீ எனக் கொள்ளப்பட்டது.

விடை : காற்றில் மிதவைக்குத் திருத்தம் — 0·000117 கி. வீழ்படிவின் எடை வெற்றிடத்தில் ~ 0·5999கி

20. அளவறி பகுப்பாய்வு சோதனைகளில், அனேகமாக எல்லா வேளைகளிலும், தராசின் வேறுபட்ட புஜ நீளங்களுக்கும், காற்றில் மிதவைக்குத் தேவையான திருத்தங்கள் ஏன் தேவை யில்லை என்பதைக் காரணங்காட்டி விவரி. இப்படிப்பட்ட திருத்தங்கள் எப்போது தேவைப்படுகின்றன?

21. பொருட்கள் திரும்பப் படிகமாக்கப்படுவது ஏன் என்றும் எப்படி என்றும் விவரி. எல்லா வேளைகளிலும் திரும்ப படிக மாக்கல் அதன் நோக்கத்தை நிறைவு செய்கிறதா?

22. சராசரி மாதிரியெடுத்தல் முறையின் தத்துவத்தையும் முக்கியத்துவத்தையும் விவரி?

23. ஒரு மூசையின் எடை 8 கி. (a) ஒரு தொழிற்சாலைத் தராசில் நிறுக்கும் பொழுது (b) வேதிப்பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுக்கும் பொழுது, அதன் எடையை எப்படி எழுதுவது?

24. தொழிற்சாலைத் தராசில் நிறுத்த சில எடைகளையும், வேதியியல் பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுத்த சில எடைகளையும் ஒன்றுகக் கூட்டும் பொழுது விடையில் எத்தனை தசாம்ச இடங்களை வைத்துக் கொள்ள வேண்டும்?

25. கீழ்க்கண்ட எண்களில் எத்தனை பொருளுடைய இலக்கங் கள் உள்ளன?

(a) 0·00012 (b)2·7005 (c) 3·5700 (பகுப்பாய்வுத் தராசில் கண்ட எடை)

விடை: (a) 2; (b) 5; (c) 5.

26. அளவறி, பருமனறி பகுப்பாய்வுச் சோதனைகளில், பயன் படுத்தப்படும் அணு எடை எண், மூலக்கூறெடை எண் ஆகிய வற்றிலுள்ள இலக்கங்களில் எத்தனை பொருளுடைய இலக்கங்களை விடாது வைத்திருக்க வேண்டும்? கணக்கிடும் பொழுது, அணு எடை எண், மூலக்கூறெடை எண் ஆகியவற்றை எப்பொழுது திருத்த வேண்டும்?

27. முறையான பிழைகளுக்கும், தொடர்பற்ற பிழை களுக்கும், தவறுகளுக்குமுள்ள வேற்றுமை யாவை?

28. ஒரு சோதனையில் அல்லது முறையில் துல்லியம், திட்பம் என்பனவற்றின் பொருளை விளக்குக. ஒரு சோதனை அல்லது முறையின் திட்பம் கூடுதலாக இருப்பின் அது துல்லியமான முறை எனக் கொள்ள முடியுமா?

29. ஒரு தனித்த முடிவின் சராசரி விலகல் என்ன? இரு மடியின் இருமடி மூலவிலகல் என்றால் என்ன?

30. ஓர் உலோகக் கலவையிலுள்ள நிக்கல் உலோகத்தினள வைச் சோதிக்கும் பொழுது கிடைத்த புள்ளி விவரங்கள்:— 8·25%; 8·15%; 8·08%; 8·20%; 8·02%; பகுப்பாய்வின் நேரப் பெருத பிழையையும், முடிவின் (நம்பிக்கை எண் $\alpha = 0{:}95$ எனக் கொள்க) நம்பிக்கை எல்லைகளையும் கணக்கிடு.

விடை: $\Sigma = \pm 0{\cdot}102\%$; $x = 8{\cdot}14 \pm 0{\cdot}102\%$ (அதாவது 8·038% -லிருந்து, 8·242% வரை).

2. எடையறி பகுப்பாய்வு
(Gravimetric Analysis)

15. எடையறி பகுப்பாய்வின் தத்துவங்கள் (The Principles of Gravimetric Analysis)

ஒரு பொருளில் குறிப்பிட்ட தனிமம் அல்லது அயனியின் உட்பொருள் அளவை, அளவறி பகுப்பாய்வு முறையின் வழியாக, அத் தனிமம் அல்லது அயனியைக் கரையாத சேர்மமாக மாற்றிக் கிடைத்த வீழ்படிவத்தின் எடையிலிருந்து கணக்கிடுவது வழக்கம். வீழ்படிவாக்கலைத் தவிர, மற்ற முறைகளும் கையாளப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஆவியாகக்கூடிய பொருட்களான H_2O, CO_2 முதலியவற்றை ஆவியாக்கல் முறையில் கண்டு பிடிக்கலாம்; பொருளைச் சூடாக்கி அல்லது சுட்டு, எடைக் குறைவிலிருந்து ஆவியாக்கக்கூடிய பொருளின் எடையைக் காணலாம். CO_2 போன்ற ஆவியாகக்கூடிய பகுதியைத் தகுந்த முறையில் விலக்கலாம் (எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துப் பிறகு பொருத்தமான உறிஞ்சியைக்[1] கொண்டு கணக்கிட்டு விடலாம். உறிஞ்சியின் எடையில் கூடுதலைக் கண்டு, CO_2வின் அளவைக் கணக்கிடலாம்.

மேலே குறிப்பிட்ட ஒவ்வொரு பகுப்பாய்வு முறையிலும், குறிப்பிட்ட பகுதியின் அளவு தராசைக் கொண்டு நிறுத்துக் கணக்கிடப்படுகிறது. இம் முறைகளெல்லாம் எடையறி பகுப்பாய்வின் பலவகையான பிரிவுகள் எனக் கொள்ளலாம். மிகவும் முக்கியமானது வீழ்படிவாக்கும் முறை. இம் முறையை விரிவாகக் காண்போம்.

பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய பொருளின் ஒரு மாதிரியை நிறுத்து,[2] பொருத்தமான முறையில் கரைசலாக்க வேண்டும்.

1 இங்கு CaO மற்றும் NaOH சேர்ந்த சோடா சுண்ணாம்பு.

2 மூன்றுவது பிரிவைப் பார்க்கவும்.

அளவு காண வேண்டிய தனிமத்தை, கரையாப் பொருளாக, வீழ்படிவு செய்ய வேண்டும் (அல்லது தனித்த நிலையில் வெளியேற்ற வேண்டும்).

வீழ்படிவை, வடிகட்டி எடுத்து, நன்முகக் கழுவி, (சுட்டு அல்லது உலர்த்தி) துல்லியமான எடையைக் காணவேண்டும். வீழ்படிவின் எடையிலிருந்தும், வாய்பாட்டிலிருந்தும் தனிமத்தின் எடையளவைக் கணக்கிட்டு மாதிரியின் மொத்த எடையில் எத்தனை சதவீதம் இருக்கிறது எனக் கணக்கிடலாம். மேலே குறித்த பல செயல்களில் மிகவும் முக்கியமானது வீழ்படிவாக்குவதாகும். பகுப்பாய்வு முடிவுகளின் திட்பம் அனேகமாக வீழ்படிவாக்கியைப் பொருக்கியெடுத்தல், சேர்த்த வீழ்படிவாக்கியின் அளவு, மேலும் வீழ்படிவாக்கும் சூழ்நிலைகள் ஆகியவற்றைப் பெரும்பாலும் பொறுத்திருக்கும். வீழ்படிவாகும் போது பல சிக்கல்கள் வரக்கூடும் (சூழ்மக் கரைசல் உண்டாதல், மாசுகளுடன் சேர்ந்து படிகமாதல் போன்றவை). இவ்வாறாயின் பகுப்பாய்வு முடிவுகள் மிகவும் பிழைபடும். இதற்குப் பரிகாரம் தேடவேண்டும். இக் காரணங்களினால், வீழ்படிவாதல் வினையின் கொள்கை அதைக் கையாளும் முறை ஆகியவற்றை முதலில் கற்க வேண்டும். எடையறி முறையின் பிற செயல்முறைகளைப் பின்பு ஆராய்வோம்.

47. வீழ்படிவாக்கவேண்டிய தேவைகள்—வீழ்படிவாக்கியைத் தேர்ந்தெடுத்தல் (Requirements for Precipitates choice of Precipitant)

ஒரு குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் கரையாத சேர்மத்தை, அளவறி முறையில் வீழ்படிவாக்கல் முறையைப் பயன்படுத்த வேண்டுமானால் அது பல தேவைகளைப் பூர்த்தி செய்தாகவேண்டும். இத் தேவைகளைப் பார்ப்பதற்கு முன்பு நாம் கவனிக்க வேண்டியது பகுப்பாய்வில் கிடைக்கும் வீழ்ப்படிவுகளைச் சுடவேண்டியதாகும். சுடும் பொழுது பல வீழ்படிவுகளில் வேதியியல் மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. ஆகவே பல வேளைகளில் வீழ்படிவான சேர்மத்தை நிறுப்பதில்லை. அதிலிருந்து கிடைத்த வேறு சேர்மத்தை நிறுப்பது வழக்கம். ஆகவே எடையறி பகுப்பாய்வுகளில், வீழ்படிவு வகைக்கும், நிறுக்கப்படும் வகைக்கும் வேறுபாடு காணப்படும்.

பொருத்தமான வேதிப் பொருளைக் கரைசலில் கலக்கும் பொழுது வீழ்படிவாகும் சேர்மத்திற்கு, வீழ்படிவு வகையென்று பெயர். இறுதி முடிவை அடைவதற்கு எடை காணும் சேர்மத்திற்குப் பெயர் நிறுக்கப்படும் வகையாகும். எடுத்துக்காட்டாக,

ஃபெர்ரிக் (அயர்ன்) அயனி, அலுமினிய அயனி ஆகியவற்றின் எடையளவறியும் பொழுது, வீழ்படிவாகும் வகை அனேகமாக ஹைட்ராக்சைடுகளாகும். இவை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடைக் கரைசலில் சேர்க்கும் பொழுது கிடைக்கின்றன. நிறுக்கப்படும் வகைகள் Fe_2O_3யும். Al_2O_3யும் ஆகும். இவை ஹைட்ராக்சைடுகளைச் சுடும்பொழுது கிடைக்கின்றன, எடுத்துக் காட்டாக,

$$2\,Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

கால்சிய அயனியை எடையளவறியும்பொழுது, வீழ்படிவு வகை கால்சியம் ஆக்ஸலேட் $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. ஆகும். நிறுக்கப்படும் வகை CaO ஆகும். இது சுடும்பொழுது கிடைப்பதைக் கீழ் வரும் சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$CaC_2O_4\ H_2O \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O\uparrow$$

சில நிலைகளில், வீழ்படிவான வகையும், நிறுக்கப்படும் வகையும் ஒரே சேர்மமாக அமையும். எடுத்துக்காட்டாக, Ba^{++} அயனி மற்றும் SO_4^{--} அயனி ஆகியவற்றை $BaSO_4$ ஆக வீழ்படிவு செய்து நிறுப்பது வழக்கம். இதைச் சுடும்பொழுது, வேதியியல் மாற்றம் நிகழ்வதில் இதே போன்று சில்வர் அயனி, குளோரைடு அயனி ஆகியவற்றை அளவிடும்பொழுதும், வீழ்படிவான வகையும் நிறுக்கப்படும் வகையும் ஒன்றே. அதாவது AgCl ஆகும்.

வீழ்படிவாகும் வகையும், நிறுக்கப்படும் வகையும் வெவ்வேறு தேவைகளைப் பூர்த்தி செய்ய வேண்டியதாயுள்ளன என்பது வெளிப்படை. இவற்றைத் தனித்தனியாகப் பார்ப்போம்.

வீழ்படிவாகும் வகைக்குத் தேவைகள் (R quirements for the Precipitated Form) : 1. வீழ்படிவாகும் வகைக்குக் கரைதிறன் குறைவாயிருக்க வேண்டும். இல்லாவிடில் கொடுத்திருக்கும் அயனி அல்லது தனிமம் அனேகமாக முழுவதும் வீழ்படிவாதல் இயலாது. அரிதிற் கரையும் மின்பகு பொருளின் கரைதிறன், அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பொருத்ததாகும் என்பது நமக்குத் தெரியும்.[1] நடைமுறையில் பார்க்கும்பொழுது, ஈரயனி மின்பகு பொருள்களுக்கு ($BaSO_4$ AgCl போன்ற சேர்மங்களில், நீரில் பிரியும் பொழுது, ஒரு ஜோடி அயனிகள் உண்டாகும்) கரைதிறன் பெருக்கத்தின் அளவு 1×10^{-8}க்குக் குறைவாயிருக்கும் வரைதான் முழுவதும் வீழ்படிவாகின்றன. ஆகவே, கரைதிறன்

1 V. அலெக்ஸியேவ் எழுதிய 'பண்பறி பகுப்பு' 21ஆவது பிரிவு கோஸ்கிமிஸ்டாட், 1960 என்னும் நூலிலும் அவர் எழுதிய 'பண்பறி சிற்றளவு பகுப்பாய்வு' 28ஆவது பிரிவு கோஸ்கிமிஸ்டாட், 1962 என்னும் நூலிலும் காணலாம்.

பெருக்கம் 10^{-3}க்குமேல் அதிகமாகவுள்ள சேர்மங்களைப் பொது வாக எடையறி பகுப்பாய்வுகளுக்குப் பயன்படுத்துவதில்லை. பகுப்பாய்வு எவ்வளவு திட்பமுடையதாயிருக்க வேண்டுமென் பதைப் பொறுத்தும் ஒரு சேர்மம் தகுதியுள்ளதா இல்லையா எனத் தீர்மானிக்க வேண்டும். உயர்ந்த திட்பமுள்ள பகுப்பாய்வு களில் பயன்படுத்த முடியாத சில சேர்மங்களைக் குறைந்த திட்ப முள்ள அளவறி சோதனைகளுக்குச் சில வேளைகளில் பயன்படுத்துவ துண்டு.

2. வேகமாக வடிகட்டுவதற்கும் கழுவுதற்கும், வசதியான வகையில் வீழ்படிவின் அமைப்பு இருக்கவேண்டுவது விரும்பத் தக்கதாகும். பொதுவாக, உருவில் பெரிதாயுள்ள படிகங்களை யுடைய வீழ்படிவுகள் வசதியாயுள்ளன. ஏனெனில் வடிதாளின் சிறு துளைகளை அவை அடைத்துக் கொள்வதில்லை. அவற்றின் வெளிப் பரப்பளவு குறைவாகையால், கரைசலிலிருந்து மாசுகளை எளிதில் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வதில்லை. மேலும் எளிதில் கழுவி மாசுகளை விலக்கமுடியும்[1]. உருவில் சிறிய படிகங்களாக வுள்ள $BaSO_4$, CaC_2O_4 வீழ்படிவுகள் இவ்வகையில் வசதிக் குறை வானவை. மேலும் இவ்வகையான வீழ்படிவுகளைச் சரியான முறைப்படி வீழ்படிவாக்காவிடின் வடிதாள் துவாரங்கள் வழி யாக இறங்கிவிடும். எடையறி பகுப்பாய்வு முறையில் இதை அனுமதிக்க முடியாது. படிக உருவமற்றதும் குறிப்பாக ஊன் பசை போன்ற அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவங்களுக்கு வெளிப்பரப்பு மிக அதிகமாதலால், பெருவாரியான அளவுக்கு மாசுப் பொருள்களைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன. இம் மாசுகளைக் கழுவி வீழ்படிவைச் சுத்தம் செய்வது கடினம். இப்படிப்பட்டவற்றை வடிகட்டுவதற்கும் அதிக நேரம் ஆகும்.

இருப்பினும் பொருத்தமான குணங்களையுடைய சேர்மங்கள் இல்லாத காரணத்தால் மேற் குறிப்பிட்ட வீழ்படிவுகளை அடிக்கடி பயன்படுத்த வேண்டியதாயிருக்கும். இவ் வேளைகளில், படிக உருவற்ற வீழ்படிவிலுள்ள வசதிக் குறைகளை எவ்வளவுக்குக் குறைக்க முடியுமோ அவ்வளவுக்குக் குறைக்க பகுப்பாய்வாளர் முயற்சி செய்வார் (24ஆவது பிரிவு).

3. இறுதியாக, வீழ்படிவான வகையை, எளிதாகவும், முழுவதுமாகவும் நிறுக்கப்படும் வகையாக மாற்ற வேண்டும்.

1 25வது பிரிவில், பரப்புக் கவர்ச்சி, மற்றும் இதர காரணங்களால், கரைசலி லுள்ள மாசுகளை, வீழ்படிவு படிகங்கள் உள்ளடக்குகின்றன என்பதுபற்றி விவரிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

2. நிறுக்கப்படும் வகைக்கான தேவைகள் (Requirements for the Weighed Form): 1. நிறுக்கப்படும் வகையின் அமைப்பு அதன் வேதி வாய்பாட்டுக்கு மிகப் பொருத்தமாயிருப்பது மிக முக்கியமான தேவையாகும். இல்லாவிடின் பகுப்பாய்வு முடிவுகளைக் கொண்டு கணக்கிடுவது இயலாது என்பது வெளிப்படை. எடுத்துக்காட்டாக, நிறுக்கப்படும் வீழ்படிவு, குறிப்பிட்ட வாய்பாட்டுக்குச் சமமான அமைப்பைக் கொண்ட தனித்தவேதியியல் சேர்மமாயில்லாமல் சமச்சீரற்ற கலவையானால் எப்படிக் கணக்கிட முடியும்? இருந்தபோதிலும் பகுப்பாய்வில் கிடைக்கும் பல வீழ்படிவுகள் இத் தேவையைப் பூர்த்தி செய்வதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, இரும்பை ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடாக மாற்றிப் பகுப்பாய்வுச் சோதனை செய்யும்பொழுது வீழ்படிவின் அமைப்பு அதன் வாய்பாடான $Fe(OH)_3$க்குச் சமமாயிருப்பதில்லை. வீழ்படிவாகும் சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்துச் சரியாகத் தெரியாத அளவுக்கு நீர் மூலக்கூறுகளும் சேர்ந்து வீழ்படிவாகின்றன. ஆகவே அதன் வாய்ப்பாட்டை $Fe(OH)_3\ nH_2O$ என்று எழுதினால் மிகப் பொருத்தமாகும். ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடைச் சுடும்பொழுது இந் நீர் மூலக்கூறுகள் ஆவியாகப் போய்விடும். வரையறுக்கப்பட்ட வாய்பாடுள்ள, Fe_2O_3 சேர்மம் உண்டாகி விடும்.

முதன்முதலில் வீழ்படிவாகும் பொருட்களின் அமைப்பு, அவற்றின் வாய்ப்பாடுகளுக்குப் பொருத்தமாக அமைவதில்லை. ஆகையால்தான் அவற்றைச் சுடவேண்டியதாகிறது. மேலும் ஒரு வீழ்படிவைச் சுடும்பொழுது நீர், மற்றுமுள்ள ஆவியாகும் பொருள்கள் அத்தனையும் நீக்கப்பட்டு, வடிதாளும் சாம்பலாக்கப்படுகிறது.

2. நிறுக்கப்படும் வகைக்கு, வேண்டிய அளவுக்கு வேதிநிலை மாறாதிருக்கும் தன்மை வேண்டும். நிறுக்கப்படும் வகை எளிதில் அமைப்பு மாறும் தன்மையுடையதாயின், பகுப்பாய்வு மிகவும் கடினமாகிவிடும். எடுத்துக்காட்டாக நீராவியை உறிஞ்சுதல், கார்பன் டை ஆக்சைடைக் காற்றிலிருந்து உறிஞ்சுதல்; ஆக்சிஜனேற்றப்படுதல், ஆக்சிஜனிறக்கப்படுதல், உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் பிரிதல் போன்ற வினைகள் நிகழலாம். இது நிகழ்ந்தால், வீழ்படிவின் அமைப்பு அதன் வாய்பாட்டிற்குப் பொருந்தாது. வீழ்படிவிற்கு, அப்படிப்பட்ட குணங்கள் இருந்தபோதிலும்கூட அதனால் பகுப்பாய்வுச் சோதனையை நிறுத்த வேண்டியதில்லை. பகுப்பாய்வுச் சோதனையை மேலும் சிக்கலாக்கும் அமைப்பு

மாற்றங்கள் நிகழாவண்ணம் பல நடவடிக்கைகளை எடுக்க வேண்டும்.

இதைத் தவிர்ப்பதற்கு, இவ்வகைக் குணம் படைத்த வீழ்படிவுகளைப் பொருத்தமான வினையுண்டாக்கும் பொருள்களைக் கலந்து அதிக வசதியுள்ள நிறுக்கும் வகையாக மாற்றுவது ஏற்றதாகும். எடுத்துக்காட்டாக, கால்சியம் ஆக்சைடு வீழ்படிவு காற்றிலிருந்து நீர், கார்பன் டை ஆக்சைடு ஆகியவற்றை உறிஞ்சுகிறது (ஆகையால் நிறுப்பது கடினமாகிறது). ஆகையால் சில வேளைகளில் இவற்றைச் சல்பூரிக் அமிலத்தைக் கலந்து கால்சியம் சல்ஃபேட்டாக மாற்றி, அதிகமாயுள்ள சல்பூரிக் அமிலத்தை ஆவியாக மாற்றி விலக்கப்படுகிறது.

சுடுதல் நடந்து கொண்டிருக்கும் பொழுது, கரியினால் அல்லது வடிதாள் நன்கு எரியாததால் உண்டாகும் பொருள்களால், வீழ்படிவு அரை குறையாக ஆக்சிஜனிறக்கப்படுமானால் வினையுண்டாக்கும் பொருள்களைச் சேர்த்து அதைத் தடுக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாகக் குளோரினைச் சில்வர் குளோரைடாக மாற்றி அளவறியும்பொழுது (40-வது பிரிவு) இது நடக்கிறது.

3. கடைசியாக, அளவறிய எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் **தனிமத்தின் உட்பொருளளவு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு குறைவாயிருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு வசதியாகும்**[1]. அப்பொழுதுதான் அளவறிசோதனையில் உள்ள பிழைகளினால் (எடுத்துக்காட்டாக, எடைபோடும் பொழுது உண்டாகும் பிழைகள், வீழ்படிவு கரைந்து விடுவதால் உண்டாகும் குறைகளினால் வரும் பிழைகள், அல்லது, வடிதாளில் முழுமையும் தள்ளப்படாமையால் வரும் பிழைகள் போன்றன) பகுப்பாய்வின் இறுதியான முடிவில் குறைந்த அளவுக்கு விளைவுகள் ஏற்படும். எடுத்துக்காட்டாக, பேரியம் குரோமேட், மற்றும் குரோமியம் ஆக்சைடு வீழ்படிவுகளை நிறுக்கும்பொழுது புகும் அதே முறையான பிழை, முதலாவது வகையைவிட இரண்டாவது வகையில் 3·5 பங்கு குரோமிய உட்பொருளளவை அதிகமாகப் பாதிக்கிறது.

குரோமியத்தின் எடையை அறிய முற்படும் பொழுது பகுப்பாய்வு வீழ்படிவில் ஒரு மில்லிகிராம் அளவு இழப்பு ஏற்பட்டால் கீழ்க்கண்ட அளவுக்குப் பிழைகள் ஏற்படுகின்றன.

1 வேறு விதமாகச் சொன்னால், மாற்றக் காரணி (32ஆவது பிரிவு) (அதாவது கொடுத்திருக்கும் தனிமத்தின் உட்பொருளடக்கத்தின் மதிப்பைக் கணக்கிடுவதற்கு, வீழ்படிவின் எடையைப் பெருக்கும் காரணியாகும்) மிகச் சிறியதாயிருக்க வேண்டும்.

Cr_2O_3-லிருந்து கண்ட எடை
152 மி.கி. Cr_2O_3ல் 104 மி.கி. Cr உள்ளது
1 மி.கி. ,, ,, x மி.கி. Cr ,,

$$x = \frac{104}{152} = 0{\cdot}7 \text{ மி.கி. Cr}$$

$BaCrO_4$-லிருந்து கண்ட எடை
253·3 மி.கி. $BaCrO_4$-ல் 52 மி.கி. Cr உள்ளது
1 மி.கி. ,, ,, x மி.கி. ,, ,,

$$x = \frac{52}{253{\cdot}3} = 0{\cdot}2 \text{ மி.கி Cr}$$

மேற்குறிப்பிட்ட தேவைகளைப் பொறுத்துத்தான் வீழ்படிவாக்கி பெரும்பாலும் தேர்ந்தெடுக்கப்படுகிறது. இதற்குமேல் கீழ்க்கண்ட நோக்கங்களையும் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும்.

நடைமுறையில் பார்த்தால், பகுப்பாய்வில் உருவாகும் வீழ்படிவுகள் கரைசலிலிருந்து பல வகையான தேவையற்ற பொருள்களையும், அயனிகளையும் எப்பொழுதும் உள்ளடக்கிக் கொண்டு வெளிப்படுகின்றன. வீழ்படிவிலிருந்து நன்ருகக் கழுவி விலக்கப்படவேண்டிய, வீழ்படிவாக்கியின் அயனிகளும் இதிலடங்கியவை. அப்படிக் கழுவுவது அரைகுறையாகப் போகலாமாகையால், வீழ்படிவாக்கி ஆவியாகப் போகும் தன்மையுள்ளதாளுல் மிகவும் வசதியாயிருக்கும். அப்படியாளுல், கழுவும்பொழுது நீக்கப்படாமல் தங்கி நிற்கும் பகுதி, சுடும்பொழுது ஆவியாகி வெளியேறும். இக் காரணத்தால் Fe^{+++} அயனி பொட்டாசியம் அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடைக் காட்டிலும் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடைக்கொண்டு வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது; பெரிய அயனியை, சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் சல்பேட்டைக் காட்டிலும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது. சில்வர், ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தால் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது; சோடியம் குளோரைடால் அல்ல.

எப்பொழுதும் இவ்விதியைப் பின்பற்றுவது இயலாது. எடுத்துக்காட்டாக, காப்பரை, காப்பர் ஹைட்ராக்சைடாக வீழ்படி வாக்குவதற்கு அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு பயன்படாது. ஏனெனில் வீழ்படிவு மிகுதியான அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடில் கரைந்துவிடும் ஆகையால் NaOH அல்லது KOH பயன்படுத்த வேண்டும். இவ்வேளைகளில் வீழ்படிவுகளைத் தனிப்பட்ட கவனம் செலுத்திக் கழுவவேண்டுமென்பது வெளிப்படை.

நடைமுறையில், பலவகையான அயனிகளுக்கு மத்தியில் உள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட அயனியை வீழ்படிவாக்க வேண்டியது வழக்கம். ஆகவே நமக்குத் தேவையானதோடுகூட வேறு பல அரிதிற்கரையும் பொருள்களும் வீழ்படிவடையக்கூடும். இதைத்

தவிர்ப்பதற்கு, நமக்குத் தேவைப்படும் அயனியைமட்டும் வீழ்படிவு செய்து கரைசலிலுள்ள மற்றவற்றைத் தனித்துவிட்டு விடக்கூடிய வீழ்படிவாக்கியைத் தேர்ந்தெடுப்பது மிகவும் முக்கிய மானதாகும். அதாவது வரையறுக்கப்பட்ட செயலாற்றலுள்ள தாக இருக்கவேண்டும்.

இதைக் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டால் விளக்கலாம் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடைக் கொண்டு அலுமினிய ஹைட்ராக்சை டாக வீழ்படிவாக்கி அதைச் சுட்டுக்கிடைத்த அலுமினியம் ஆக்சைடை நிறுத்து, அலுமினிய அயனியை எடை யளவறிவது வழக்கம். ஆயினும், கரைசலில் ஃபெர்ரிக் அயனியும் இருப்பின் அதுவும் ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடாக வீழ்படிவாகிவிடுவதால், இம் முறை வசதிப்படாது. அப்படியுள்ள சூழ்நிலையில் மேலும் அதிகமாக வரையறுக்கப்பட்ட வீழ்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்த வேண்டும். அதாவது அலுமினிய அயனியுடன் கீழ்க்கண்ட வகையில் செயல்படும் சோடியம் தயோசல்பேட்டைப் பயன் படுத்தவேண்டும்

$$2Al^{+++} + 3S_2O_3^{--} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 3SO_2\uparrow$$

வீழ்படிவான அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடையும் கந்தகத் தையும் வடிகட்டி, கழுவிச் சுத்தம் செய்து சுடுதல்வேண்டும். கந்தகம் எரிந்துபோய் விடுகிறது. அலுமினியம் ஹைட்ராக் சைடு அலுமினியம் ஆக்சைடாக மாறுகிறது. சோடியம் தயோ சல்பேட்டு, ஃபெர்ரிக் அயனியை வீழ்படிவாக்குவதில்லை. ஆனால் ஃபெர்ரஸ் அயனியாக ஆக்சிஜனிறக்கம் செய்கிறது

இப்படி வரையறுக்கப்பட்ட செயலையுடைய வீழ்படி வாக்கியை எப்பொழுதும் கண்டுபிடிப்பது எளிதல்ல. அவ் வேளை களில் குறுக்கிடும் அயனியைச் செயற்படாமல் தடுத்து நிறுத்தி வைக்கும் முறையைக் கையாளவேண்டும். அதாவது சுமாராக நிலைத்திருக்கக்கூடியதும் குறிப்பிட்ட வினையாக்கியால் வீழ்படி வாகாதவையுமான அணைவுகளுடன் சேரவிடுவதாகும். செயற் படாமல் தடுக்க முடியவில்லையெனின், ஏதாவதொரு வசதியான முறையைக் கொண்டு, கரைசலிலுள்ள அயனிகளை விலக்கிவிட வேண்டும், அப்பேர்பட்ட முறைகள் (23 மற்றும் 35வது பிரிவுகள்) பின்பு விளக்கமாகக் கொடுக்கப்படும்

18. வீழ்படிவாக்கியின் அளவு (Amount of Precipitant)

குறிப்பிட்ட அரிதிற் கரையும் மின்பகு பொருள்களைக் கொண்ட கரைசல், கரைந்திருக்கும் அயனிகளின் அடர்வுப் (அல்லது மேலும் துல்லியமாகப் பார்த்தால் கிளர்ச்சி)

பெருக்குத் தொகை ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்புக்கு எட்டும் பொழுது, தெவிட்டிய கரைசலாகிறது எனப் பண்பறி பகுப்பாய்வில் படிக்கிறோம். குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் மாறிலியான இதற்குக் கரைதிறன் பெருக்கம் எனப் பெயர் (SP).

25°செ. வெப்பநிலையில் தெவிட்டிய கரைசலான லெட் சல்பேட் கரைசலுக்குக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$[Pb^{++}]\,[SO_4^{--}] = SP_{PbSO_4} = 2{\cdot}2 \times 10^{-8}$$

$[Pb^{++}\ [SO_4^{--}] < 2{\cdot}2 \times 10^{-8}$என்ற நிலையில் கரைசல் பூரித கரைசலாகாது. மேலும் சிறிது லெட் சல்பேட்டை அதில் கரைக்க முடியும்.

கரைதிறன் பெருக்கம் மிகைப்படும்பொழுது, கீழ்க்கண்ட நிலை உருவாகிறது.

$$[Pb^{++}]\,[SO_4^{--}] > 2{\cdot}2 \times 10^{-8}\ (25.\ \text{செ.})$$

இந் நிலையில் கரைசல் மிகத் தெவிட்டிக் கரைசலாக மாறுவதால், சிறிது லெட் சல்பேட்டு வீழ்படிவாகவேண்டும், ஆகவே, கரைதிறன்பெருக்க விதிப்படி,[1] குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் **பொருத்தமான அயனிகளின் அடர்வுப் (மேலும் திட்பமாகக் குறிப்பிட்டால், கிளர்ச்சி)[2] பெருக்குத்தொகை, வீழ்படிவாகும் சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட மிகைபடும் பொழுது. வீழ்படிவு ஏற்படுகிறது.**

ஆகவே, 0·0001 M$Pb(NO_3)_2$ கரைசலேயும், Na_2SO_4 கரைசலேயும் சரிசமமான பருமனில் ஒன்று சேர்த்தால், $PbSO_4$ வீழ்படிவாவதில்லை. சரிசமமான பருமனில் இவற்றைச் சேர்த்தால் அவற்றின் தனித்தனி அடர்வு பாதியாகி விடுகின்றது. அதாவது 0·00005 அல்லது 5×10^{-5}M என்று குறைகிறது. உப்புகள் எளிதில் மின் பொருள்களாகையால், நீர்க்கரைசலில் அவை அனேகமாக முழுவதும் பிரிந்து விடுகின்றன. ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் ஒரு Pb^{++} அயனியும் ஒரு SO_4^{--}அயனியும் கொடுப்பதால் கலந்த பிறகு இவ்வயனிகளின் அடர்வுகள் சமமாயிருக்கின்றன. அதாவது,

$$[Pb^{++}] = [SO_4^{--}] = 5 + 10^{-5}\ \text{கி. அயனி/லிட்டர் ஆகும்.}$$

ஆகவே, அயனிப் பெருக்கம் (அதாவது, கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் அடர்வுகளின் பெருக்குத்தொகை) கீழே கொடுக்கப்படும் வகையில் அமைகிறது.

$$[Pb^{++}]\,[SO_4^{--}] = 5 \times 10^{-5} \times 5\ 10^{-5} = 25 \times 10^{-10}$$

1 V. அலெக்ஸியேவ் எழுதிய 'பண்பறி பகுப்பாய்வு' 26ஆவது பிரிவிலாவது, கோஸ்கிமிஸ்டாட், 1960 என்னும் நூலினும் அல்லது அவர் எழுதிய 'பண்பறி சிற்றளவுப் பகுப்பாய்வு 28ஆவது பிரிவிலாவது (கோஸ்மிஸ்டாட், 1962) என்னும் நூலிலும் பார்க்கவும்.

2 முழுவிவரத்திற்கு 20ஆவது பிரிவைப் பார்க்கவும்.

$$= 2{\cdot}5 \times 10^{-9} \quad 2{\cdot}5 \times 10^{-9} < 2{\cdot}2 \times 10^{-8}$$

ஆகையால், அதாவது இந்த வெப்பநிலையில் $PbSO_4$-ன் SP ஐவிடக் குறைவாகையால், கரைசலில் தெவிட்டாத நிலையிலிருப்பதால், $PbSO_4$ வீழ்படிவாவதில்லை.

அயனி அடர்வுப் பெருக்கம், $[Pb^{++}]\,[SO_4^{--}]$ $2{\cdot}2 \times 10^{-8}$ஐவிட மிகைபடும்பொழுது, கரைசல் மிகத் தெவிட்டிய நிலையில் இருப்பதால், லெட் சல்பேட்டு வீழ்படிவாகிறது. வீழ்படிவு நடந்து கொண்டிருக்கும்பொழுது, கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் அடர்வு சீராகக் குறைந்து, அவற்றின் பெருக்குத் தொகை, வீழ்படிவின் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்குச் (SP) சமமாகும்பொழுது, கரைசலுக்கும், வீழ்படிவிற்கும் இடையில் இயக்கச் சமநிலை ஏற்படுவதால், மேலும் வீழ்படிவாதல் நின்று விடுகிறது. இச் சூழ்நிலையில் திரவநிலைமை என்பது குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் லெட் சல்பேட்டின் தெவிட்டிய கரைசலாகும்.

நீரில் சிறிதேனும் கரையாத பொருளேயில்லை யாதலால், கரைதிறன் பெருக்கம் எச் சூழ்நிலையிலும் பூஜ்யமாயிருக்க முடியாது. ஆகவே, அறிமுறைப்படி பார்த்தால், எந்த வீழ்படிவாதலும் முழுமையாக நடக்க முடியாது. வீழ்படிவாகும் அயனிகளின் ஒரு பகுதி, அதாவது வீழ்படிவின் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்குச் சமமான பகுதி எப்போதும் கரைசலில் நிற்கும். இருப்பினும், பண்பறி பகுப்பாய்வில் பார்ப்பதைப் போன்று, வீழ்படிவு முற்றிலும் நிகழ்ந்ததா என்பதை அறிமுறைப்படி பார்க்காமல், நடைமுறைப்படிப் பார்க்கவேண்டும். பின்னால் வரும் பகுப்பாய்வுச் சோதனைகளில் குறுக்கிடாதபடி சிறு அளவுக்கு அயனிகள் கரைசலில் தங்கி நின்றால், பண்பறி பகுப்பாய்வு முறைகளில் இவ் வயனி முற்றிலும் வீழ்படிவானதாகக் கருதலாம். இதேபோன்று எடையறி முறைகளிலும், வீழ்படிவாகும் பொருள் கரைசலில் தங்கும் அளவு எடைகாணும் திட்ப எல்லையளவுக்குக்கீழ் இருக்கும்வரை, அதாவது சுமார் 0·0002 கிராமுக்கு அதிகமாகாமல் இருக்கும்வரை, வீழ்படிவாதல் நடைமுறையில் முற்றுப் பெற்றதாகக் கொள்ளவேண்டும்.

நடைமுறையில் குறிப்பிட்ட அயனியை முற்றிலும் வீழ்படிவு செய்வதற்கு, வேண்டிய அளவிற்குமேல் சிறிது அதிகமாகவே, வீழ்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்த வேண்டுமென்று நன்கு தெரிகிறது. வினையைக் காட்டும் வேதிச் சமன்பாட்டிலிருந்து வீழ்படிவாக்கியின் உத்தேசமான அளவைக் கணக்கிட்டு விடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, லெட் அஸிடேட்டில் $(Pb(CH_3COO)_2 3H_2O)$ உள்ள லெட்டின் அளவை, லெட் அயனிகளோடு சல்ஃப்பூரிக்

அமிலத்தைச் சேர்த்து லெட் சல்ஃபேட்டாக வீழ்படிவு செய்து காண்பதாகக் கொள்வோம்.

$$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 \downarrow + 2CH_3COOH + 3H_2O$$

பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்ட $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ வின் எடை 0·6525 கிராம் எனின்,

ஒரு மோல் $Pb(CH_3COO)_2\ 3H_2O$, ஒரு மோல் H_2SO_4 உடன் சேருகிறது.

0·6525 கி. $Pb\ (CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, xகி. H_2SO_4

உடன் சேருகிறது. இங்குக் கணக்கிடும் முறை தோராயமான தாகையால், திட்பம் தேவையில்லை. ஆகையால் கணக்கில் வரும் தொகைகளைக் கணக்கிடுவதற்கு எளிதாகும் பொருட்டு திருத்திக் கொள்ளவேண்டும். ஆகவே, 0·6525கி 0·7கி எனவும், $Pb\ (CH_3 COO)_2\ 3H_2O$, மற்றும் H_2SO_4 ஆகியவற்றின் மூலக்கூறெடைகளை 380 மற்றும் 98 எனவும் திருத்திக் கொள்ளவேண்டும். அப்படியானால்,

380கி. $Pb\ (CH_3COO)_2\ 3H_2O$விற்கு, 98கி. H_2SO_4 தேவை.

0·7 கி. லெட் அசிட்டேட்டிற்கு x கி. தேவை.

$$x = \frac{0 \cdot 7 \times 98}{380} \approx 0\ 2 \text{ கி}$$

பொதுவாக வீழ்படிவாக்கிகளை அடர்வு தெரிந்த கரைசலாகத்தான் பயன்படுத்துகிறோம். ஆகவே, சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் எடையைக் கரைசலின் பருமனில் கணக்கிடவேண்டும். கரைசல்களின் அடர்வு, சதவீதத்திலோ, அல்லது மோல்களிலோ (மோலார் கரைசல்கள்) அல்லது கிராம் சமான எடைகளிலோ (நார்மல் கரைசல்) குறிக்கப்படுகின்றன.

ஒரு கரைசலின் சதவீத அடர்வு என்பது, 100கி (எடை சதவீதம்) கரைசலில், அல்லது 100மி.லி கரைசலில் (பரும சதவீதம்) எத்தனை கிராம் கரை பொருள் கரைந்திருக்கிறது என்பதைக் காட்டும். மோலார் அடர்வு என்பது, எத்தனை மோல்கள் (கிராம் மூலக் கூறுகள்) என்றும், நார்மல் அடர்வு என்பது, எத்தனை கிராம் சமான எடைகள் என்றும், ஒரு லிட்டர் கரைசலில் கரைந்து நிற்பதைக் குறிக்கும்.

எடுத்துக்காட்டாக, 10சதவீதம் (பருமனளவில்) சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலை, லெட் அயனிகளை வீழ்படிவாக்கப் பயன்

படுத்துவதாகக் கொள்வோம், விகிதசம வழிப்படி, சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்தின் பருமனைக் கணக்கிடலாம்.

100 மி.லி கரைசலில் 10கி H_2SO_4 உள்ளது
x மி.லி ,, 0·2கி ,, ,,

$$x = \frac{0{\cdot}2 \times 100}{10} = 2 \text{ மி. லி.}$$

வீழ்படிவாக்கியின் அடர்வை, சதவீதத்தில் காட்டாமல், மோல் முறையில் (அல்லது கிராம் சமமான எடையில்) காட்டினால், கணக்கிடுவது மிக எளிதாகிறது. அப்படியானால், வீழ்படிவாக்கிக் கரைசலின் பருமன் எவ்வளவு என்பதை, நேர் விகிதச் சமதுறையில் எளிதாகக் கணக்கிட்டுவிடலாம். எடுத்துக் காட்டாக, அமிலத்தின் அடர்வு 0·5*M* (அதாவது 1*N*) ஆக இருந்தால், ஒரு மோல் சல்ஃப்பூரிக் அமிலம் 2லிட்டர் கரைசலில் இருக்குமாகையால் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

380 கிராம் $Pb(CH_3COO)_2, 3H_2O$, 2000 மி.லி, 0·5 M H_2SO_4 உடன் சேருகிறது.

0·7கி ,, ,, x மி.லி ,, ,,

$$x = \frac{0{\cdot}7 \times 2000}{380} \approx 4. \text{மி. லி.}$$

வினைச் சமன்பாட்டின்படி கணக்கிடப்பட்ட அளவு வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்த்தால் எந்த அளவுக்கு $PbSO_4$ முழுவதும் வீழ்படிவாகிறது என்பதைக் கவனிப்போம். கணக்கிடப்பட்ட அளவு வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்க்கும் பொழுது ஒவ்வொரு லெட் அயனிக்கும் ஒவ்வொரு சல்பேட் அயனி சேர்க்கப்படுகிறது. ஆகவே, வீழ்படிவாதல் முற்றுப் பெறும்பொழுது இவ்விரு அயனிகளின் அடர்வு ஒன்றுக்கொன்று சமமாயிருக்கவேண்டும். சாதாரண வெப்ப நிலையில், இவ்வடர்வுகளின் பெருக்குத்தொகையைக் கீழ்க்கண்டபடி காட்டலாம்.

$$[Pb^{++}][SO_4^{--}] = SP_{PbSO_4} = 2{\cdot}2 \times 10^{-8}$$

ஆகவே ஒவ்வொரு அயனியின் அடர்வும் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

$$[Pb^{++}] = [SO_4^{--}] = \sqrt{2{\cdot}2 \times 10^{-8}} \approx 1{\cdot}5 \times 10^{-4} \text{கி. அயனி/லிட்டர்}$$

கரைசலிலுள்ள லெட் அயனிகளும், சல்பேட்டு அயனிகளும் முழுவதும் சேர்ந்து, வீழ்படிவு கொடுக்குமானால், $1{\cdot}5 \times 10^{-4}$ மோல் அல்லது $1{\cdot}5 \times 10^{-4} \times 303$ கிராம் $PbSO_4$ வீழ்படிவு ஒவ்வொரு லிட்டர் கரைசலிலும் கிடைக்கும். ஆனால் இங்கு 100 மி.லி.

கரைசல்தான் சோதனைக்கு எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டது. ஆகவே, $PbSo_4$ வீழ்படிவு கரைந்து நிற்பதால் உண்டாகும் இழப்பு சுமாராக,

$$\triangle = 1{\cdot}5 \times 10^{-4} \times 303 \times 0{\cdot}1 \approx 0{\cdot}0045 \text{ கி. ஆகும்.}$$

லெட் அயனி முழுவதும் வீழ்படிவாகிவிட்டதாக இந்தச் சூழ்நிலையில் நாம் எடுத்துக் கொள்ளமுடியாது. ஏனெனில் கரைந்து நிற்பதால் உண்டாகும் இழப்பு, அனுமதிக்கத்தக்க அளவைப் போல் (0·0002கி) இருபத்திரெண்டு மடங்கு அதிகமாக இருக்கிறது.

19. தேவைக்கு அதிகமாக விழ்படிவாக்கியைச் சேர்ப்பதால் முழுவதுமாக விழ்படிவாதலில் உண்டாகும் விளைவுகள் (Effect of Excess Precipitant on Completeness of Precipitation)

$PbSO_4$ போன்ற பொருட்கள் ($SP = 2{\cdot}2 \times 10^{-3}$), சமான அளவு (வினைச்சமன்பாட்டின்படி கணக்கிட்டது) வீழ்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்தினுல் முழுவதும் வீழ்படிவாவதில்லை எனச் சென்ற பிரிவில் கண்டோம். நடைமுறையிலும், அறிமுறையிலும் பார்த்தால், தேவைக்கு அதிகமான அளவு வீழ்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்தினுல், வீழ்படிவாதல் பெரும்பான்மையாக முற்றுப்பெறுகிறது எனத் தெரிகிறது.

கறைதிறன் பெருக்க விதிப்படி குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் அரிதிற் கரையும் மின்பொருளினுடைய அடர்கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் அடர்வுகளின் பெருக்குத் தொகை ஒரு மாறிலியாகும். இஃது அம் மின்பகுபொருளின் SP ஆகும்.[1]

எடுத்துக்காட்டாக,

$$[Pb^{++}]\,[SO_4^{--}] = SP_{PbSO_4} = 2{\cdot}2 \times 10^{-3} \text{ (25° செ. வெப்பநிலை)}$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து தெரிவது என்னவென்ருல், லெட் அயனிகள் முழுவதையும் வீழ்படிவு செய்யவேண்டுமாஞல், அதாவது $PbSO_4$ வீழ்படிவான பிறகு உள்ள கரைசலில் நிற்கும் Pb^{++} அயனிகளை முற்றிலும் நீக்க வேண்டுமாஞல், SO_4^{--} அயனிகளின் அடர்வையும் அதற்குப் பொருந்துகிற அளவுக்கு அதகரிக்க வேண்டும். அதாவது, வீழ்படிவாக்கியான H_2SO_4-ஐ மிகுதியாகச் சேர்க்க வேண்டும்.

கணக்கிட்டப்படி, 4மி.லி. 0·5 *M* சல்ஃபூரிக் அமிலத்திற்குப் பதிலாக, 1·5 மடங்கு, அதாவது 6மி.லி. எடுத்துக்கொள்வோம். கரைந்து நிற்பதால் ஏற்படும் இழப்பை எவ்வளவு என்று கணக்

1 கரைதிறன் பெருக்கவிதியை அடைய V அலெக்ஸியேவ் எழுதிய 'பண்பறி பகுப்பு' 24ஆவது பிரிவையும் அவர் எழுதிய 'பண்பறி சிற்றளவு பகுப்பு' 28ஆவது பிரிவையும் (கோஸ்கிமிட்டாட், 1962) பார்க்கவும்.

கிட்டு விடலாம். 6 மி.லி சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் 4 மி.லி Pb^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்குப் பயன்பட்டது போக, 2 மி.லி. மீதி உபரியாக இருக்கிறது. கரைசலின் மொத்த பருமன் 100மி.லி. ஆகையால், இந்த 2 மி.லி. அமிலம் 50 மடங்கு நீர்த்த நிலையில் அதாவது 2-லிருந்து 100 ஆகப் பெருகி நிற்கிறது. ஆகவே, கரைசலில் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் அடர்வு $0{\cdot}5{:}50 = 0{\cdot}01 = 10^{-2}M$ என்று தெரிகிறது. H_2SO_4 ஓர் எளிதில் மின்பகு பொருளாகையாலும், ஒவ்வொரு H_2SO_4 மூலக்கூறும் பிரியும்பொழுது ஒரு SO_4^{--} அயனியைக் கொடுப்பதாலும், வீழ்படிவான $PbSO_4$ கரைந்து அதனுல் கிடைக்கும் SO_4^{--} அயனிகளை ஒப்பிடும்பொழுது மிகக் குறைவாகையால், அதைக் கணக்கிலெடுக்கத் தேவையில்லையாகையாலும், கரைசலிலுள்ள SO_4^{--} அயனியின் அடர்வைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$[SO_4^{--}] \approx 10^{-2} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்.}$$

$PbSO_4$-ன் கரைதிறனை மோல்/லிட்டர் கணக்கில் x எனக் கொண்டால், $[Pb^{++}]$ இன் அடர்வு x ஆகிறது.

ஆகவே,

$$[Pb^{++}]\ [SO_4^{--}] = x \times 10^{-2} = 2{\cdot}2 \times 10^{-8}$$

அதனுல்,

$$x = 2{\cdot}2 \times 10^{-6} \text{ M என்று தெரிகிறது.}$$

$PbSO_4$ கரைந்து நிற்பதால் உள்ள இழப்பு,

$$\triangle = 2{\cdot}2 \times 10^{-6} \times 303 \times 0{\cdot}1 = 0{\cdot}00007 \text{கி.}$$

இந்த அளவு எடைகாணும் திட்ப எல்லைக்கு அப்பாற்பட்டதாகிறது. ஆகவே 50 சதவீதம், வீழ்படிவாக்கியை உபரியாகப் பயன்படுத்துவதன் வழியாக, அரைகுறையாக வீழ்படிவான $PbSO_4$ இப்பொழுது முழுவதுமாக வீழ்படிவாகிறது. கரைதிறன் பெருக்கம் மிக அதிகமில்லாத (1×10^{-8} அளவு அல்லது அதற்குக் குறைவு) வீழ்படிவுகளுக்கும், இம்முறை பொருந்துகிறது. ஆகவே எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் வீழ்படிவு கரைந்து போவதால் ஏற்படும் இழப்பைக் குறைப்பதற்கு, வீழ்படிவாக்கியைச் சுமார் 50 சதவீதம் உபரியாகச் சேர்க்கவேண்டும். அதாவது, வினைச்சமன்பாட்டின் வழியாகக் கணக்கிட்டுக் கண்ட அளவைப் போல் ஒன்றரை மடங்கு அதிகமாகச் சேர்க்கவேண்டும். ஆயினும், மிக அதிக அளவு வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்த்தால், அது நன்மைக்கு பதில் தீமை பயப்பதாம், அதாவது வீழ்படிவின் கரைதிறனைக் குறைப்பதற்கு மாருகக் கூட்டிவிடுமாகையால், வீழ்படிவு கரை

வதால் ஏற்படும் இழப்பைக் குறைப்பதற்கு மேற்கண்ட முறையைக் கையாளும் பொழுது இதை மனத்திலிருத்தவேண்டும். அணைவு சேர்மங்கள், அமில உப்புகள், அல்லது வீழ்படிவான சேர்மத்தின் ஈரியல்புள்ள தன்மை ஆகியவற்றால், வீழ்படிவின் கரைதிறன் பொதுவாகக் கூடிவிடுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, பண்பறி பகுப்பாய்வுகளில், முதலில் வீழ்படிவான சேர்மம் சிலவேளைகளில் வீழ்படிவாக்கியை உபரியாகச் சேர்க்கும் பொழுது அதில் முழுவதும் கரைந்து விடுவதைப் பார்க்கிறோம். $HgCl_2$ உடன், KI-ஐச் சேர்க்கும் பொழுது முதலில் வீழ்படிவாகும் HgI_2, உபரியாக KI-ஐச் சேர்க்கும் பொழுது, K_2. $[HgI_4]$ என்னும் அணைவு சேர்மம் உண்டாவதால் கரைந்துவிடுகிறது.

$$HgI_2+2KI\rightarrow K_2[HgI_4]$$

இவ்வினையில், Hg^{++} அயனிகளும், I^- அயனிகளும் வீழ்படிவிலிருந்து கரைசலுக்குட் புகுந்து, அங்கு உபரியாகவுள்ள I^- அயனிகளுடன் ஒன்றுசேர்ந்து எளிதில் மின்பகா அணைவு அயனியான $[HgI_4]^{--}$ அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. இவ்வணைவு அயனியின் நிலையில்லாமை மாறிலி (instability constant) $=5\times10^{-31}$ ஆகும்.[1] ஒரு வீழ்படிவின் ஏதாவதோர் அயனியைக் கரைசலிலிருந்து நீக்கி விட்டால், அவ் வீழ்படிவு முழுவதுமாக அல்லது அரைகுறையாகக் கரைந்து விடுமென நமக்குத் தெரியும். இக் காரணத்தால் கரைசலில் வீழ்படிவின் அயனிகளுடைய அடர்வுப் பெருக்கம் வீழ்படிவின் அயனிப் பெருக்கத்தைவிடக் குறைகிறது. இக் காரணத்தால் முன்பு தெவிட்டிய கரைசலாயிருந்தது இப்பொழுது தெவிட்டாத கரைசலாகிறது. இக் கரைசல் வீழ்படிவுடன் ஒன்றியிருப்பதால், வீழ்படிவு கரைகிறது. இதே போன்று Zn^{++} அயனிகளை, அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடைக் கொண்டு, $Zn(OH)_2$ ஆக வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது, உபரியாக NH_4OH சேர்க்கும் பொழுது, வீழ்படிவு அதில் கரைந்து அணைவு அமீன் $Zn[(NH_3)_6](OH)_3$ உண்டாகிறது.

$$Zn(OH)_2+6NH_4OH\longrightarrow[Zn(NH_3)_6](OH)_2+6H_2O$$

இதுபோலவே, Ag^+ஐ, AgCl வீழ்படிவாக மாற்றும் பொழுது HCl, NaCl போன்ற வீழ்படிவாக்கிகளை அதிகமாகச் சேர்த்தால், $H[AgCl_2]$ அல்லது $Na[AgCl_2]$ போன்ற அணைவு சேர்மங்கள் உண்டாகி, வீழ்படிவின் கரைதிறன் அதிகரித்து விடும். பல அடர்வு நிலைகளில் உள்ள சோடியம் குளோரைடு கரைசல்

1 முழுவிவரத்திற்கு V அலெக்ஸியேவ் எழுதிய 'பண்பறி சிற்றளவு பகுப்பாய்வு' (கோஸ்கி மிஸ்டாட், 1963) 257ஆம் பக்கம் பார்க்கவும்.

களில், சில்வர் குளோரைடு கரைவதைக் கீழ்க்கண்ட புள்ளி விவரங்கள் காட்டுகின்றன.

NaCl அடர்வு மோல்/லிட்டர்	0	0·0039	0·0092	00·88	0·35	0·5	0·9	2 87
AgCl-ன் கரைதிறன் மில்லிமோல் / லிட்டர்	0·013	0·00072	0·00091	0·0036	0·017	0·028	0·10	10·0

இப் புள்ளி விவரப்படி பார்த்தால், சோடியம் குளோரைடின் அடர்வு குறைவாயிருக்கும்பொழுது, AgCl-ன் கரைதிறன் சுத்தமான நீரிலுள்ளதைவிடக் குறைந்திருப்பது தெரிகிறது. (பொதுவான Cl^- அயனியைப் பகுத்தியதன் விளைவு) ஆயினும், சோடியம் குளோரைடு அடர்வு 0·004 Mஆக இருக்கும் பொழுது தாழ்வெல்லையை அடைந்து, மீண்டும் சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் உயர்வதைப் பார்க்கிறோம். இதற்குக் காரணம் அணைவு சேர்மம் உண்டாவதாகும். சோடியம் குளோரைடின் அடர்வு 2·87 *M* ஆக இருக்கும் பொழுது, சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் சுத்தமான நீரிலுள்ளதைவிட 770 மடங்கு அதிகமாகிறது.

அரிதிற் கரையும் ஹைட்ராக்சைடுகளாக அயனிகளை வீழ்படிவாக்கும் பொழுது, வீழ்படிவாக்கியான ஹைட்ராக்சைடுகள் ஈரியல்புடையனவாயின், அவை உபரியாகும்பொழுது வீழ்படிவுகள் கரைந்துவிடும். எடுத்துக்காட்டாக,

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons AlO_2^- + 2H_2O$$

அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படிவாக்கியாகப் பயன்படுத்தும் பொழுதும் அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் அலுமினேட்டுகள் உண்டாவதைக் கவனத்துக்கு எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும், ஏனெனில், NH_4OH உபரியாகும்பொழுது $Al(OH)_3$-ன் கரைதிறன் கூடிவிடுவதால், வீழ்படிவதால் அரைகுறையாகிறது.

Pb^{++} அயனிகளைச் சல்ஃபேட்டாக வீழ்படிவு செய்யும் பொழுது, வீழ்படிவாக்கி வெகுவாக உபரியாகும்பொழுது, வீழ்படிவின் கரைதிறன் கூடுகிறது, ஏனெனில், அதனிலிருந்து கிடைக்கும் SO_4^{--} அயனிகள். ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன்

சேர்ந்து HSO_4 நேர் அயனிகளாக மாறுகின்றன. இவ் வினையின் சமன்பாடு வருமாறு;

$$PbSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Pb(HSO_4)_2$$

20. உப்பு விளைவு (The Salt Effect)

எடையறி சோதனைகளில் வீழ்படிவாக்கியை உபரியாகப் பயன்படுத்தி, வீழ்படிவு செய்வதை முற்றுப்பெற வைக்கலாமென முன்பு பார்த்தோம். ஆயினும், தேவைக்குமேல் மிகமிக அதிகமாகச் சேர்த்தால், தீங்கு விளைவிக்குமாகையால், அதாவது, வீழ்படிவின் கரைதிறன் குறைவதற்கு மாருகக் கூடுதலாகும். இதற்குக் காரணம், அணைவு சேர்மம், அமில உப்புகள் உண்டாதல் அல்லது வீழ்படிவு (ஹைட்ராக்சைடாக இருந்தால்) ஈரியல்பு உடையதாயிருத்தல் ஆகியவையாகும். தேவைக்கு மிகமிக அதிகமான வீழ்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்தக் கூடாது என்பதற்கு மேலுமொரு காரணமும் உண்டு. பல எளிதில் மின்பகு பொருட்கள் கரைசலில் தன்னுடனுள்ள வீழ்படிவின் கரைதிறனை உயர்த்திவிடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, I. டானுஜேயேவ் மற்றும் I மிஸட்ஸ்காயா[1] ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும், KNO_3, $NaNO_3$ போன்ற உப்புகள் உள்ள கரைசல்களில், $PbSO_4$ -ன் கரைதிறன் உயர்ந்திருப்பதாகக் கண்டார்கள். உப்புகளின் அடர்வு, மேலும் மேலும் உயரும்பொழுது, வீழ்படிவின் கரைதிறனும் உயருவதாகக் கண்டார்கள். இதற்கு 'உப்பு விளைவு' எனப் பெயர். அதன் விவரம் வருமாறு.

தெவிட்டிய கரைசலில் அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்பும், அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கத்தின் மதிப்பும் உத்தேசமாகத்தான் சமமாயிருக்கின்றன என்று பண்பறி பகுப்பாய்வுப் பகுதி வழியாக நமக்குத் தெரியும்[2]. உண்மையில் தெவிட்டிய கரைசலில் அயனிகளின் வினை வலிவு, பெருக்கம் தான் மாறிலியாக உள்ளது. அயனியின் வினைவலிவு என்பது அயனியின் பயனுடைய அல்லது செயல் விளைவுடைய அடர்வு ஆகும். இதற்குப் பொருந்துமாறு தான் அயனி வேதிவினைகளில் செயல்படும். எடுத்துக்காட்டாக, 0·1 *M* ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலில், ஹைட்ரஜன் அயனி, குளோரின் அயனி ஆகியவற்றின் உண்மையான அடர்வுகளும், (தற்காலக் கருத்துப்படி, இவ்வமிலம் எல்லா நிலைகளிலும்

1 I. டானுஜேயேவ் மற்றும் I. மிஸட்ஸ்காயா, ஜார்னல் அனலிட், கிம்; 1, 94, (1946).

2 V. அலெக்ஸியேவ் எழுதிய 'பண்பறி பகுப்பு' 24ஆவது பிரிவு கோஸ்கிமிஸ்டாட், 1960, என்னும் நூலிலும் அல்லது V. அலெக்ஸியேவ் எழுதிய 'பண்பறி சிற்றளவுப் பகுப்பாய்வு' (கோஸ்கிமிஸ்டாட்) 28ஆவது பிரிவு என்னும் நூலிலும் பார்க்கவும்.

முற்றிலும் பிரிந்திருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது) 0·1 கி அயனி/லிட்டர் ஆகும். ஆயினும் இவ்வயனிகள் பல வேதி வினைகளில் செயல்படும் பொழுது அவற்றின் உண்மையான அடர்வு 0·0814 கி· அயனி/லிட்டர் என்று நம்பும்படி இருக்கின்றன. ஆகவே வினைவலிவை (a) என்னும் எழுத்தால் குறித்து, கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.[1]

$$a_{H^+} = a_{Cl^-} = 0{\cdot}0814 \text{ கி. அயனி/லிட்டர்}$$

அயனியின் வினைவலிவு (a)-க்கும், உண்மையான அடர்வு வினைவலிவு எண்ணுல் குறிக்கப்படும் (அல்லது f என்று குறித்து அயனியின் வாய்ப்பாட்டை அதன் அடியில் எழுதுவது வழக்கம்). ஆகவே இங்கு,

$$f_{H^+} = f_{Cl^-} = \frac{0{\cdot}0814}{0{\cdot}1} = 0{\cdot}814$$

ஆகும்.

பொதுவாகக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$fa = \frac{a}{C} \qquad \ldots \qquad (1)$$

இச் சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$a = f_a C \qquad \ldots \qquad (2)$$

ஆகவே ஓர் அயனியின் வினைவலிவு = அதன் அடர்வு × அதன் வினைவலிவு எண்.

முன்பே தெரிவித்தபடி, எளிதில் மின்பகு பொருட்களின் உண்மையான அடர்வைக் (c) கணக்கிடும்பொழுது, அப்பொருட்கள் கரைசலில் அனேகமாக முழுவதும் பிரிந்து நிற்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. தற்கால எளிதில் மின்பகு பொருட் கொள்கைப்படி,[2] அயனிகளிடையேயுள்ள நிலை மின் கவர்ச்சி விசை, எதிர்ப்புவிசை ஆகியவற்றால் ஓர் அயனி வேதிவினைகளில் செயல்படும் முறையில் ஏற்படும் விளைவுக்கு, வினைவலிவு எண் எனப் பெயர் f_a-வின் மதிப்பு ஒன்றுக்குக் குறைவாயிருப்பின் ($f_a < 1$), அயனிகளிடையேயுள்ள விசைகளின் காரணமாக, இவ்வயனியின் இயக்கம் அல்லது அசைவு கட்டுப்படுத்தபட்டிருப்பதாகப் பொருளாகும். இங்கு a யின் மதிப்பு C-ன் மதிப்பைவிடக் குறைவு

[1] 0. 0814 என்பது, அயனி வினைவலிவின் சராசரி மதிப்பாகும். அதன் மதிப்பு $a = \sqrt{a_c\ a_a}$, ஆகும் இங்கு $a_c\ a_a$ என்பன, முறையே எதிர் அயனி, நேர்அயனி ஆகியவற்றின் வினைவலிவுகளாகும்.

[2] V. அலெக்ஸியேவ் எழுதிய 'பண்பறி பகுப்பு' 14ஆவது பிரிவு என் நூலிலும் (கோஸ்கிமிஸ்டாட், 1960) அல்லது அவர் எழுதிய 'பண்பறி சிற்றளவுப பகுப்பாய்வு' 18ஆவது பிரிவு என்னும் நூலிலும் (கோஸ்கிமிஸ்டாட்), 1692 பார்க்கவும்.

அதாவது, $a < C$ அதாவது கரைசலிலுள்ள அயனிகள் (Cகி. அயனி லிட்டர்) எண்ணிக்கையில் குறைவாயிருப்பதைப்போல் (a கி. அயனி/லிட்டர்) செயல்படுகின்றன. f_a-ன் மதிப்பு ஒன்ருனால், ($f_a=1$), a-ன் மதிப்பும் C-ன் மதிப்பும் சமம் ஆகும் ($a=C$). அதாவது, அயனி கரைசலில் உள்ள அதன் அடர்வுக்குத் தக்க வாறு செயல்படுவதாகப் பொருள். எளிதில் மின்பகு பொருள் களுக்கு, மிகவும் நீர்த்த கரைசல்களில்தான் இந்த நிலை உருவாகும். ($C=0.0001\ M$ அல்லது அதற்கும் குறைவாக). இங்கு கரைசலிலுள்ள அயனிகளிலிடையேயுள்ள தூரம் அதிகரித்து விடுவதால், அவற்றினிடையேயுள்ள விசையும் வலிவற்று விடுகிறது.[1]

இதேபோன்று, எளிதில் மின்பகாப் பொருள்களின் அதிக அடர்வற்ற கரைசல்களில், அவை வெகு குறைவாகப் பிரிந்து நிற்கும் காரணத்தால், அயனிகளிடையே உள்ள விசையைப் புறக் கணித்துவிடலாம். இதுபோன்ற கரைசல்களுக்கு $f_a=1$ என்றும், ($a=C$) என்றும் எடுத்துக் கொள்ளலாம். வினைவலிவு கொள்கைப் படி, எல்லாச் சமநிலைச் சமன்பாடுகளிலும், அடர்வுக்குப் பதில் வினை வலிவுகளைத்தான் பயன்படுத்தவேண்டும். இதே போன்று, பிரிகை மாறிலி அயனிப்பெருக்கம் ஆகியவற்றிற்கும் வினைவலிவு களைத்தான் பயன்படுத்தவேண்டும். நிறைதாக்க விதியை அதன் உண்மையான வடிவில் செயல்படுத்த முடியாதபோது அதைப் பயன்படுத்துவதற்காக, சோதனைமுடிவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்ட காரணிகளாகத்தான் முதலில் வினைவலிவு எண்கள் விஞ்ஞானத்தில் புகுத்தப்பட்டன. அவற்றின் உருப்பொருள் என்னவென்று விளங்கவில்லை. எளிதில் மின்பகு பொருள் கொள்கைப்படி, பின்னல் அதன் பொருள் விளக்கப்பட்டது. இக் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி, f_a-ன் மதிப்புகளைக் கணக்கிட்டு விடலாம். பொதுவாக, இங்குப் பயன்படுத்தப்படும் வாய்பாட்டில் மூன்று மாறிலிகள் உள்ளனவாகையால், இப்படிப் பட்ட கணக்கீடுகள் சற்று சிக்கலாகத்தான் இருக்கின்றன. மிகவும் நீர்த்த கரைசல்களுக்குப் பொருத்தமான கணக்கீடுகள் தான் எளிதாயிருக்கின்றன, (μ-ன் மதிப்பு 0.1-க்குமேல் போகாத போது)[2]

$$\log f_a = -0{\cdot}5z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad \ldots \quad (3)$$

1 எளிதில் மின்பகு பொருள்களின் அடர் கரைசல்களில், வினை வலிவு எண் சில வேளைகளில் ஒன்றுக்குமேல் அதிகமாகவும் இருக்கும்.

2 μ-ன் மதிப்பு 0·005-க்குமேல் போகாத பொழுது, கீழ்க்கண்ட சமன் பாட்டைப் பயன்படுத்தலாம்.

$$\log f_a = -0{\cdot}5z^2\sqrt{\mu}$$

இங்கு z என்பது, அயனியின் மின்னேற்றம், μ என்பது, கரைசலின் அயனித்திறன் ஆகும் இது மின்பகு பொருளினுடைய மின் புலத்திறனின் அளவு ஆகும். இதைக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

$$\mu = \frac{1}{2}\left(C_1 z_1^2 + C_8 z_2^2 + \cdots\cdots + C_n z_n{}_n^2\right) \qquad (4,$$

இங்கு $C_1, C_2, \ldots C_3$ என்பன மோலார் அடர்வுகளாகும். $Z_1, Z_2, \ldots Zn$ என்பன, கரைசலிலுள்ள தனித்தனி அயனிகளின் மின்னேற்றங்களாகும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு லிட்டரில் 0. 1 மோல் HCl, 0·2 மோல் $CaCl_2$ கொண்ட கரைசலின், அயனித் திறனைக் கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம்.

$$\mu = \frac{1}{2}\left(0.1 \times 1^2 + 0{\cdot}2 \times 2^3 + 0{\cdot}5 \times 1^2\right) = 0{\cdot}7$$

இங்கு, ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு 0·1, கால்சியம் அயனியின் அடர்வு 0·2, குளோரின் அயனியினடர்வு 0.5 எனவும் காண்க.

ஆகவே, ஒரு மின்பகு பொருளின் அயனிகளினுடைய வினை வலிவுகள் அவற்றின் அடர்வைப் பொறுத்து மட்டுமல்லாமல், கரைசலிலுள்ள மற்றெல்லா அயனிகளினுடைய அடர்வுகளையும் பொறுத்திருப்பது தெரிகிறது.

சமஅளவு அயனித் திறனுள்ள நீர்த்த கரைசல்களின், சம அளவு மின்னேற்றப்பட்ட அயனிகளின் வினை வலிவு எண்கள், அனேகமாகச் சமமமாயிருக்கின்றன என்று சோதனைமூலம் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இவ்வெண்களின் மதிப்புகள் மூன்றாவது அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன (எந்த அளவுக்குச் சோதனை செய்வதற்குத் தேவையோ, அந்த அளவுக்குத் துல்லியமாகக் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது).

அட்டவணை 3

Activity Coefficients

Ionic strength μ	Activity coeflcient, f_a			
	Univalent ions	Bivalent ions	Trivalent ions	Quadri-valent ions
0 001	0 96	0 86	0 73	0·56
0 005	0·92	0·72	0·51	0·30
0·01	0·90	0·63	0·39	0·19
0·05	0·81	0 44	0·15	0·04
0·1	0·78	0·33	0·08	0·01

உப்பு விளைவுப் பிரச்சனைக்குத் திரும்ப வரும் பொழுது, நாம் முதலில் கவனிக்க வேண்டியது, அயனிப் பெருக்க விதி வலியுறுத்துவது, தெவிட்டிய கரைசலிஸ் மாறிலியாகவுள்ளது, அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கமன்று. ஆனல் அவற்றின் வினை வலிவுப் பெருக்கம்தான் என்பதாகும். $PbSO_4$ வீழ்படிவில், வினை வலிவுப் பெருக்கமாவது,

$$a_{Pb^{++}} a_{SO_4^{--}} = SP_{PbSO_4} = \text{மாறிலி} \quad \ldots \quad (5)$$

ஆனல் இரண்டாவது சமன்பாட்டின்படி,

$$a_{Pb^{++}} = [Pb^{++}]\, f_{Pb^{++}} \text{ மற்றும் } a_{SO_4^{--}} = [SO_4^{--}]\, f_{SO_4^{--}}$$

ஆகையால், $PbSO_4$ கரைந்துள்ள ஒரு தெவிட்டிய கரைசலில், அயனிகளின் அடர்வு பெருக்குத் தொகையாவது,

$$[Pb^{++}]\,[SO_4^{--}] = \frac{SP_{PbSO_4}}{f_{Pb^{++}} f_{SO_4^{--}}} \text{ ஆகும்.}$$

எந்த வெப்ப நிலையிலும் SP_{PbSO_4}-ன் மதிப்பு மாறிலியாகும். முன்னே சொல்லியபடி கரைசலில் அயனித்திறன் கூடும்பொழுது, அயனிகளின் வினைவலிவு எண்களின் மதிப்புகள் குறைகின்றன. ஆகவே, $NaNO_3$, KNO_3 போன்ற எளிதில் மின்பகு பொருள்களைக் கரைசலில் சேர்க்கும்பொழுது, அவை $f_{Pb^{++}}$ மற்றும் $f_{SO_4^{--}}$ போன்றவற்றின் மதிப்புகளைக் குறைத்துவிடுமென்பது வெளிப்படை. ஆயினும் பின்னத்தின் கீழுறுப்பின் மதிப்புக் குறையும் பொழுது, பின்னத்தின் மொத்த மதிப்புக் கூடுமாதலால், தெவிட்டிய கரைசலிலுள்ள அதற்குச் சமமான Pb^{++} மற்றும் SO_4^{--} ஆகிய அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்குத் தொகையும் கூடிவிடும். தெவிட்டிய கரைசலின் மோலார் அடர்வும், இவ் வயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கத் தொகையின் வர்க்க மூலமும் சமமாகையால், $PbSO_4$-ன் (மற்றும் வேறு அரிதிற் கரையும் உப்புகள்) கரைதிறன், கரைசலில் எளிதில் மின்பகு பொருள்களைச் சேர்க்கும் பொழுது கூடவேண்டும் (உப்பு விளைவு). இதைக் கீழ்க்கண்ட எண் சார்ந்த எடுத்துக்காட்டால் விளக்குவோம்.

எடுத்துக்காட்டு – 1

சாதாரண வெப்பநிலையில் $PbSO_4$ சுத்தமான நீரில் கரை திறனைவிட, $0{\cdot}1M\,KNO_3$ கரைசலில் எவ்வளவு கூடுதலாகும்?

விளக்கமும் விடையும்

Pb^{++} அயனி மற்றும் SO_4^{--} அயனி ஆகியவற்றின் வினைவலிவு எண்களைக் காண்பதற்கு, முதலில் கரைசலின் அயனித்திறன்

μவைக் கணக்கிடவேண்டும். கரைசலில் KNO_3 மற்றும் $PbSO_4$ ஆகிய இருவகை உப்புகளிலிருந்து கிடைத்த அயனிகள் உள்ளன. இரண்டாவது சொல்லப்பட்ட $PbSO_4$-ன் கரைதிறன் குறைவாகையால், அவற்றின் அயனிகள் மிகக் குறைந்த அடர்வில் தான் இருக்கும். ஆகவே, μ என்னும் கரைசலின் அயனித்திறனைக் கணக்கிடும்பொழுது, KNO_3 உப்பிலிருந்து கிடைக்கும் அயனிகளின் அடர்வையும், மின்னேற்றத்தையும் மட்டும் எடுத்துக் கொண்டால் போதுமானது. ஆகையால்,

$$\mu = \frac{1}{2}([K^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0.1 + 0\cdot)1 = 0\cdot1$$

மூன்றாவது அட்டவணையில் கொடுத்துள்ளபடி, ஈரிணைதிறன் கொண்ட அயனிகளுக்குக் கீழ்க்கண்டபடி, அயனித்திறனும், வினைவலிவு எண்களும் தொடர்பு கொண்டிருக்கின்றன.

$$f_{Pb^{++}} = f_{SO_4^{--}} = 0\cdot33$$

$PbSO_4$-ன் கரைதிறனை 'x' மோல்/லிட்டர் எனக் குறிப்பிடுவோம். அப்படியானால்,

$$[Pb^{++}] = [SO_4^{--}] = x$$

$$SP_{PbSO_4} = [Pb^{++}]\,[SO_4^{--}]\,f_{Pb^{++}}\,f_{SO_4^{--}} = x^2(0\cdot33)^2 = 2\cdot2 \times 10^{-8}$$

ஆகவே,

$$x = \frac{\sqrt{2\cdot2 \times 10^{-8}}}{0\cdot33} = 4\cdot5 \times 10^{-4}\ M$$

$PbSO_4$-ன் கரைதிறன் சுத்தமான நீரில் எவ்வளவு என்று பார்ப்போம். இங்குக் கரைசலின் அயனி திறன் முற்றிலும் $PbSO_4$ இருப்பதன் விளைவாக மட்டும் உருவானதாகும். அதன் கரைவினை திறன் $1 \times 10^{-4} M$ என்ற அளவில் உள்ளமையால், அயனிகளின் வலிவு எண்களை ஒன்று என எடுத்துக்கொள்ளலாம். அப்படியானால் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$[Pb^{++}]\,[SO_4^{--}] = x^2 \approx 2\cdot2 \times 10^{-8}$$

ஆகையால்,

$$x \approx \sqrt{2\cdot2 \times 10^{-8}} \approx 1\cdot5 \times 10^{-4}\ M$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

இம் முடிவுகளின்படி பார்த்தால் 0·1 மோல் KNO_3 கரைந்த ஒரு லிட்டர் கரைசலில் $PbSO_4$-ன் கரைதிறன், சுத்தமான நீரில் இருப்பதைவிட மூன்று பங்கு இருப்பது தெரிகிறது (உப்புவிளைவு).

வீழ்படிவிற்கும், அதற்கும் பொதுவாகவுள்ள ஓர் அயனியைக் கொண்ட மின்பகு பொருள்கள் உள்ளிட்ட எல்லா எளிதில் மின் பகு பொருள்களும் இவ்வுப்பு விளைவை உண்டாக்குகின்றன. அத்தகைய தருணத்தில், கரைதிறனை உயர்த்தும் உப்பு விளைவைத் தொடர்ந்து அதைக் குறைக்கும் பொது அயனி விளைவும் செயல் படும். இதன் காரணமாக, கரைதிறன் அனேகமாகக் குறை கிறது. ஆனால் எளிமையாக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்க வாய் பாட்டைக் கொண்டு கணக்கிடப்பட்ட அளவுக்கு இது குறைவ தில்லை (அதாவது வினைவலிவு எண்களைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளாமல் செய்த முடிவு). எடுத்துக்காட்டாக, சென்றபிரிவில் 50% உபரியாக வீழ்ப்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்தி (கணக்கிட்ட அளவைவிட அதிகமாக) வீழ்படிவான $PbSO_4$-ன் கரைதிறன் எவ்வளவு குறைகிறது எனக் கணக்கிட்டோம். இப்பொழுது மேலும் துல்லியமான முறையில் கணக்கிடுகிறோம். இங்கு உபரியான வீழ்படிவாக்கியினால், Pb^{++} அயனி மற்றும் SO_4^{--} அயனி ஆகியவற்றின் வினைவலிவு எண்களின்மேல் நிகழும் விளைவு களையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்கிறோம்.

எடுத்துக்காட்டு - 2

Pb^{++} அயனியுடன் 50% உபரியாக H_2SO_4 ஐச் சேர்த்து வீழ்படி வாக்கிய $PbSO_4$-ன் கரைதிறனில், அயனிகளின் வினைவலிவு எண்களைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு பார்க்கும் பொழுது ஏற்படும் இழப்பைக் கணக்கிடு.

விளக்கமும் விடையும் Pb^{++} அயனிகளை, 50% உபரியாக $0{\cdot}5M$ H_2SO_4 கரைசலைச் சேர்த்து வீழ்படிவாக்கும்பொழுது, கரைசலில் எஞ்சியுள்ள H_2SO_4 -ன் அளவு $1{\cdot}0\times10^{-2}M$ என முன்னே கணக் கிடும்பொழுது கண்டோம். இந்த நீர்த்தநிலையில் அமிலம் முழு வதும் பிரிந்து H^+ அயனிகளாகவும், SO_4^{--} அயனிகளாகவும் நிற்பதாக அனுமானித்துக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$[SO_4^{--}]=0.01$ கி. அயனி/லிட்டர்மற்றும் $[H^+]=0{\cdot}02$கி.அ/லிட்டர்

$PbSO_4$ -ல் இருந்து கரைசலில் புகுந்து கிடக்கும் சிறு அளவு அயனிகளைப் புறக்கணித்துவிட்டு, கரைசலின் அயனித் திறனைக் கணக்கிடுவோம்.

$$\mu = \frac{1}{2}(0.02\times1^2 + 0.01\times2^2) = 0.03$$

மூன்றாவது அட்டவணையில் இந்த மதிப்புக் கொடுக்கப்பட வில்லை. ஆகவே, இம் மதிப்புக்குச் சமமான வினைவலிவு எண்ணை இடைச்செருகல் வழியாகக் காணவேண்டும் மூன்றாவது அட்ட வணைப்படி, அயனித்திறன் 0·01-ல் இருந்து 0·05-க்கு (அதாவது 0·04 அளவு) உயரும்பொழுது, ஈரிணைத்திறன் அயனிகளின் வினை

வலிவு எண் 0·63-ல் இருந்து 0.44-க்கு (அதாவது 0·19 அளவு) குறைகிறது. அயனித்திறன் 0·01-லிருந்து 0·03-க்கு (அதாவது, 0·02 அளவு) உயரும்பொழுது வினைவலிவு எண்ணை f-ன்மதிப்பு குறைவதை விகிதசமம் மூலமாகக் காண்போம்.

$$0.04 : 0{\cdot}19 = 0.02 : x$$

$$\therefore X = 0{\cdot}09$$

ஆகையால்,

$f_{Pb^{++}} = f_{SO_4^{--}} = 0.63 - 0.09 = 0.54$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

கரைசலில் Pb^{++} அயனிஅடர்வை x எனக் குறிக்கிறோம். உபரியாகவுள்ள H_2SO_4 மூலமாகக் கிடைத்த SO_4^{--} அயனிகளின் அளவுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்பொழுது வீழ்படிவிலிருந்து வெளியாகும் SO_4 அயனியின் சிறு அளவைப் புறக்கணித்து விடுகிறோம். பிறகு, சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$[Pb^{++}]\,[SO_4^{--}]\,f_{Pb^{++}} \times f_{SO_4^{--}} = 2{\cdot}2 \times 10^{-8}$$

முன்பு பார்த்தபடி,

$$x \times 10^{-2}\,(0.54)^2 = 2.2 \times 10^{-8}$$

$$\text{மேலும். } x = 7{\cdot}6 \times 10^{-6} \text{ கி. அ/லிட்டர்.}$$

கரைசலிலுள்ள எல்லா Pb^{++} அயனிகளும் $PbSO_4$ ஆக வீழ்படிவானாலும், 100 மி.லி கரைசலிலிருந்து $7.6 \times 10^{-6} \times 303 \times 0.1 = 2.3 \times 10^{-4}$ கி. உப்புக் கரைந்திருக்கும்.

ஆகவே. துல்லியமான கணக்குப்படி, அயனிகளின் வினைவலிவு எண்களைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு பார்க்கும்பொழுது, கரைந்து நிற்பதால் ஏற்படும் இழப்பு 0.00023 கி. ஆகவும் தோராயமான கணக்குப்படி பார்த்தால் இழப்பு 0.00007கி. ஆகவும் கிடைக்கிறது.

உப்பு விளைவைப்பற்றிச் சொல்லிய எல்லாவற்றையும் பார்க்கும்பொழுது, வீழ்படிவாக்கியின் அளவு கூடும்பொழுது, உப்பு விளைவின் காரணமாகக் கரைந்து நிற்பதால் ஏற்படும் இழப்பும் கூடுதலாகத் தெரிகிறது. மிக அதிக அளவில் வீழ்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்தும்பொழுது, குறிப்பாக அதில் பல் வினைஅயனிகள் இருப்பின், உப்பு விளைவு, பொது அயனி விளைவைவிட அதிகமாயிருக்கும் ஆகையால், வீழ்படிவின் கரைதிறன் குறைவதற்கு மாறாக உயரும். ஆகையால், வீழ்படிவின் ஈரியல்புத்தன்மை, அணைவுச் சேர்மம் உண்டாதல், அமில உப்பு உண்டாதல் போன்ற பல காரணங்களால் வீழ்படிவின் கரைதிறன் பாதிக்கப்பட்டு விடு

மென்று கொஞ்சமும் நாம் எதிர்பார்க்காத நேரத்தில் 50 சத வீதத்திற்குமேல் உபரியாக வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்ப்பது விரும்பத்தக்தன்று. ஏனெனில், அதனுல் உப்பு விளேவு மிகவும் கூடிவிடுகிறது. ஆயினும் வீழ்படிவாகும் (இருதனிமச்சேர்மம்) சேர்மத்தின் அயனிப்பெருக்கம் சுமாராக 10^{8} அல்லது அதற்குக் குறைவாக இருந்தால்தான் 50% உபரியான வீழ்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்தி அனேகமாக முழுவதையும் வீழ்படிவாக்க முடியுமென்த் தெரிகிறது. ஆகையால் அயனிப் பெருக்கம் 10^{-8}க்கு மேல் கூடுதலாகவுள்ள சேர்மங்களே, எடையறி பகுப்பாய்வுக்குப் பொதுவாக வீழ்படிவாகப் பயன்படுத்துவதில்லே. பலவகையான, பொருத்தமற்ற எளிதில் மின்பகு பொருள்களே மிகுதியாகக் கொண்ட கரைசலில் குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் அளவை அறிய வேண்டுமாயின், உப்பு விளேவையும் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ள வேண்டுமென்பது வெளிப்படை. இயற்கையாகக் கிடைக்கும் பொருள்கள் அல்லது, தொழில் முறையிற் கிடைத்தபொருள்கள் ஆகியவற்றைப் பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுதும், வீழ்படிவு செய்யு முன்பு பல நிலேகளில் கரைசலில் பலவகைப்பட்ட வினேயாக்கி (அமிலம், காரம் முதலியன) களேச் சேர்க்கும்பொழுதும் மேலே குறிப்பிட்டதைப்போன்ற சூழ்நிலே உருவாகும். அவ் வேளேகளில், எடையறி சோதனேகளில், உப்பு விளேவு கூடுவது பிழையுண்டாவதற்கு ஒரு மூல காரணமாகும்.

கரைதிறன் பெருக்கம் ஒரு மாறிலி என்னும் விதியைப் பயன்படுத்திக் கணக்கீடு செய்து துல்லியமான முடிவை அடைய வேண்டுமாயின், அயனிகளின் வினேவலிவு எண்களேக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். ஆயினும், நடைமுறையில் சோதனேக்கு எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் கரைசலில் அனேகமாகப் பலவகையான அயனிகள், அடர்வு சரியாகத் தெரியாத நிலேயில் இருக்குமாகையால், இவற்றிற்கெல்லாம் வினேவலிவு எண்களேப் பயன்படுத்த இயலாது. ஆகவே, இங்கெல்லாம் வினேவலிவு எண்களே ஒன்று என எடுத்துக்கொள்வது வழக்கம். அதாவது எளிதாக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்க வாய்பாட்டை வைத்துக் கணக்கிடுவது வழக்கம்.

$$S_{b_{PbSO_4}} \approx [Pb^{++}] [SO_4^{--}]$$

இவ் வகையில் எளிமையாக்கியது ஒத்துக் கொள்ள வேண்டியதாகும். ஏனெனில் கரைதிறன் பெருக்க விதியைப் பயன்படுத்திச் செய்யும் கணக்கீடுகள், அக் கொள்கையின் குறிப்பிட்ட நோக்கில்தான் விளக்குகின்றன. பண்பறி வழியாகப் பார்க்கும் பொழுது,

இப்படிக் கணக்கிட்டுக் கண்ட முடிவுகள், சோதனை வழிகண்ட முடிவுகளுக்கு அனேகமாக எப்பொழுதும் ஒத்திருக்கின்றன, அபூர்வமாகச் சில வேளைகளில் (உப்பு விளைவைப்பற்றிப் பார்த்ததைப் போன்றவைகளில்) இரண்டு முடிவுகளும் ஒத்துப் போகாவிடின், *fa* ஐக் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு,அயனிப் பெருக்கத்திற்குள்ள துல்லியமான வாய்பாட்டைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

21. வீழ்படிதல் முற்றுப்பெற வெப்பநிலையில் விளைபலன் (Effect of Temperature on completeness of Precipitation)

முன்னே விளக்கியபடி, வீழ்படிவாதலின் அளவு, வீழ்படிவின் அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்பைப் பொறுத்ததாகும். ஆயினும், வெப்பநிலை மாறுமலிருந்தால்தான் இவ் வெண் மாறிலியாகும். வெப்பநிலை மாறும்பொழுது வீழ்படிவின் SPஉம் மாறும்.

பண்பறி பகுப்பாய்வுகளில், குளிர்ந்த நிலையில் உண்டான வீழ்படிவு ($KHC_4H_4O_6$ போன்றவை) வெகு வெதுப்பான நிலையில் கரைந்து விடுகிறது. இப்படிப்பட்ட பொருள்களுக்கு, வெப்பநிலைமாற்றம், வீழ்படிவு முற்றுப் பெறுவதை மிகவும் பாதிக்கிறது என்பது தெரிகிறது. சூடு காட்டினுல் வீழ்படிவு முழுவதும் மீண்டும் கரையாதிருந்தாலுங்கூட, வீழ்படிவின் கரைதிறனை வெப்பநிலை மாற்றம் எப்படிப் பாதிக்கின்றது எனக் கணக்கெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, AgCl-ன் கரைதிறன் 10° செ. வெப்பநிலையிலுள்ளதைப் போல 100° செ. வெப்பநிலையில் 25 மடங்கு அதிகரிக்கிறது. மற்ற வீழ்படிவுகளின் கரைதிறன்களும் வெப்பநிலை கூடும்பொழுது அதிகரிக்கின்றன, ஆனுல், வழக்கமாக இவ்வளவு அதிகமாக மாறுபடுவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, வெப்பநிலை 10° செ. லிருந்து 100° செ.-க்கு மாறும் பொழுது அதன் கரைதிறன் இரண்டு மடங்காகிறது. சில எடுத்துக்காட்டுக்களில், வெப்பநிலை கூடும்பொழுது வீழ்படிவுகளின் கரைதிறன் குறைகிறது.

வெப்பநிலை மாற்றத்திற்கு ஏற்றவாறு மாறும் கரைதிறன் கரைவதால் நிகழும் வெப்ப மாற்றத்துடன் தொடர்பு கொண்டுள்ளது. அனேகமாக எல்லா உப்புகளும் நீரில் கரையும்பொழுது கரைசல் குளிர்ச்சியடைகிறது. அதாவது வெப்பம் உட்கொள்ளப்படுகிறது. லீசாட்டிலியர் விதிப்படி, இவ்வகையான உப்புகளின் கரைதிறன் வெப்பநிலை உயரும்பொழுது அதிகரிக்கவேண்டும். மாருக, ஓர் உப்புக் கரையும்பொழுது வெப்பம் வெளியானுல், வெப்பநிலை கூடும்பொழுது அதன் கரைதிறன் குறையும்.

வெப்பநிலை உயரும்பொழுது ஒருவகை நீருள்ள படிகம் மற்றொருவகையாக மாறினால், அதாவது, உப்பின் படிகக்கூட்டின் அமைப்புமாறினால், வெவ்வேறுவகைப் படிகங்களில் வெப்பநிலை மாற்றத்திற்கு வெவ்வேறு அளவு மாற்றங்கள் காணப்படும். அதற்குத் தகுந்தாற்போல் கரைதிறனும் மாறும். எடுத்துக் காட்டாக, கால்சியம் சல்பேட்டின் கரைதிறனை எடுத்துக்கொள்வோம். சாதாரண வெப்பநிலைகளில் இவ் வுப்புக் கரைந்த நீர்க் கரைசல் நீருள்ள படிகமான $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ வுடன் சமநிலையில் இருக்கிறது. இப்படிக உப்பின் கரைதிறன் வெப்பநிலை உயரும் பொழுது கூடுகிறது. ஆயினும், இப்படிக உப்புச் சுமார் 60° செ. வெப்பநிலையில் அதன் படிகநீரில் ஒரு பகுதியை இழந்து விடுவதால், $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ என்னும் நீருள்ள படிகமாக மாறுகிறது. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$விற்கு மாறாக, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ என்னும் படிகத்தின் கரைதிறன், வெப்பநிலை உயரும்பொழுது குறையும். ஆகவே, கால்சியம் சல்ஃபேட்டின் கரைதிறன் வரைகோடு 60° செ. வெப்ப நிலையில் ஓர் உச்சநிலையைக் கொண்டிருக்கிறது.

கரைசலைச் சூடேற்றி வீழ்படிவாக்குவது எப்பொழுதும் அனுகூலமானது என 24, 26 ஆகிய பிரிவுகளில் பார்ப்போம். ஏனெனில், இப்படிச் செய்யும்பொழுது படிகங்கள் உருவாகும்; அல்லது (படிக உருவமற்ற வீழ்படிவுகளில்) வீழ்படிவிலுள்ள கூழ்மப் பொருள்கள் தோய்தல் அடையும். ஆயினும், வெப்பநிலை கூடும்பொழுது, கரைதிறன் கூடுகின்ற வீழ்படிவுகளைச் சோதனைக்குட்படுத்தும் பொழுது, வீழ்படிவை வடிகட்டிப் பிரித்தெடுப்பதற்கு முன்னர், கரைசலை நன்கு குளிரவைக்கவேண்டும். $MgNH_4PO_4$, $PbSO_4$, மற்றும் CaC_2O_4 போன்ற வீழ்படிவுகளுக்கு இம்முறை கையாளப்படுகிறது. மாறாக, வீழ்படிவின் கரைதிறன் குறைவாயிருந்து, $Fe(OH)_3$ போன்று, வெப்பமாற்றத்தால் கரைதிறன் பாதிக்கப்படமாலிருப்பின், சூடான கரைசலை வடிகட்டவேண்டும். ஏனெனில், குளிர்ந்த திரவத்தைவிட, சூடான திரவம் வடிகட்டும்பொழுது வேகமாக வடியும்.

பல சோதனைகளில், கரைசலில் வீழ்படிவாக்கியை அதிகமாகச் சேர்ப்பதன்மூலம், வீழ்படிவின் கரைதிறன் கூடுவதை வெகுவாகக் குறைக்கலாம். ஆயினும், வீழ்படிவைக் கழுவும் பொழுது, உபரியாயுள்ள வீழ்படிவாக்கி நீக்கப்படுகிறது என்பதை நினைவிலிருத்த வேண்டும். ஆகவே, இந் நடைமுறை முடிவடையும் பொழுது, வீழ்படிவின் கரைதிறன் மீண்டும் அதிகரிக்கும். கழுவுவதற்கு வெந்நீரைப் பயன்படுத்தினால் இந் நடைமுறையினால் ஏற்படும் இழப்பு அதிகரிக்கும்.

22. வீழ்படிதல் முற்றுப்பெற ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வால் விளைபலன் (Effect of Hydrogen Ion Concentration (pH) on completeness of Precipitation.)

வீழ்படிவாதலின் தரத்தைப் பாதிக்கும் காரணிகளில் முக்கியமானது ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வாகும்.[1] அதாவது, கரைசலின் pH ஆகும்.

இக் காரணி எப்படிப் பாதிக்கிறது என்பதற்குச் சில தனிப்பட்ட எடுத்துக்காட்டுகளைக் காண்போம்,

அரிதிற்கரையும் உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவாக்கல் (Precipitation of Sparingly Soluble metal Hydroxides): இங்கு வீழ்படிவாக்கும் அயனி OH^- ஆகும். அதன் அடர்வு H^+ அயனி அடர்வுடன் கீழ்க்கண்டபடி தொடர்பு கொண்டிருக்கும்.

$$[H^+]\ [OH^-]^2 = K_{H_2O} = 10^{-14}\ *\ (22^\circ \text{ செ. வெப்பநிலையில்}) \quad -(1)$$

இச் சமன்பாட்டின்படி, ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வு உயரும் பொழுது, ஹைட்ராக்சில் அயனி அடர்வு குறைகிறது. அதாவது கரைசலின் pH மதிப்புக் குறையும்பொழுது OH^- அயனி அடர்வு குறைகிறது. ஆயினும், குறிப்பிட்ட ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவாகுமா ஆகாதா, ஆனால் எந்த அளவுக்கு வீழ்படிவாகும் என்பன போன்ற விவரங்களை OH^- அயனி அடர்வுதான் நிர்ணயிக்கும். எவ்வளவுக்கெவ்வளவு ஹைட்ராக்சைடின் அயனிப்பெருக்கம் அதிகமாயிருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு, வீழ்படிவு முற்றுப் பெறுவதற்குத் தேவையான OH^- அயனி அடர்வு அதிகமாகும். அதாவது, pH-ன் மதிப்பு உயர்ந்திருக்கும்பொழுது, வீழ்படிவாதல் செய்யவேண்டும்.

எந்த ஹைட்ராக்சைடையும் முற்றிலும் வீழ்படிவாக்குவதற்குத் தேவையான pH-ன் மதிப்பை, அதன் அயனிப் பெருக்கத்திலிருந்து எளிதில் கணக்கிட்டு விடலாம்.

1 ஹைட்ரஜன அயனி அடுக்குக்குறி pH என்பது, H^+ அயனி அடர்வின் எதிர்க்குறியிட்ட மடக்கையாகும்.

$$pH = -\log H$$

இதே போன்று ஹைட்ராக்சில் அயனி அடுக்குக்குறி $pOH = -\log\,[OH^-]$.

* முதல் சமன்பாட்டில் மடக்கைகள் எடுத்துக் குறிகளை மாற்றினால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$pH + pOH = 14\ (23^\circ \text{செ. வெப்பநிலையில்})$$

நடுநிலைக் கரைசலில் $pH = 7$, அமிலக் கரைசலில் $pH < 7$, மற்றும் காரக் கரைசலில் $PH > 7$. அமிலத்துவம் அதிகரிக்கும்பொழுது, pH-ன் மதிப்புக் குறைகிறது. காரத்துவம் அதிகரிக்கும்பொழுது அதன் மதிப்புக் கூடுகிறது. 58ஆவது பிரிவில் இது விரிவாக விளக்கப்பட்டிருக்கிறது.

மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடுக்கு இக் கணக்கீட்டைச் செய்வோம். இங்குக் கீழ்க்கண்டபடி சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$[Mg^{++}]\ [OH^{-}]^{2} = SP_{Mg(OH)_2} = 5 \times 10^{-12}$$

ஆகவே,

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{SP_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{++}]}} \quad \cdots \quad (2)$$

பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிற்கும்பொழுது, திட்பம் 10^{-4} கி. அளவு இருக்குமாகையாலும், பலவகையான வீழ்படிவுகளின் சராசரி கிராம் மூலக்கூறெடை சுமார் 100 கி. எனக் கொள்ளலாமாகையாலும்,வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெறும்பொழுது கரைசலில் வீழ்படிவாகும் பொருளின் மோலார் அடர்வு $10^{-4}:100 = 10^{-6} M$ ஆகும். இதுதான் வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெறும்பொழுது, மக்னிசிய அயனியின்அடர்வு ஆகும். ஆகவே, 2ஆவது சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-12}}{10^{-6}}} \approx 2 \times 10^{-3} \text{ கி.அ/லிட்டர்}$$

ஆகையால்,

$$pOH = -\log 2 \times 10^{-3} = -(0.3-3) = 2{\cdot}7$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2{\cdot}7 = 11{\cdot}3$$

ஆகவே, $pH = 11.3$ இருக்கும்பொழுது Mg^{++} முழுவதும் ஹைட்ராக்சைடாக வீழ்படிவடைந்து விடுகிறது. $pH > 11{\cdot}3$ ஆனால், வீழ்படிவாதல் மேலும் முழுமையாக நடக்கிறது. ஏனெனில், இச் சூழ்நிலையில் Mg^{++} அயனி அடர்வு 10^{-6} கி. அ/லிட்டர் அளவுக்கும் குறைந்து விடுகிறது. மாறாக, $pH < 11{\cdot}3$ ஆனால், வீழ்படிவாதல் அரைகுறையாக நடக்கும். அல்லது வீழ்படிவாதலே இல்லாமலும் போகலாம்.

இதைவிடக் குறைவாகக் கரைதிறனுள்ள $Fe(OH)_3$ ($SP = 3.8 \times 10^{-38}$)-க்கு, இதேபோன்ற கணக்கீட்டுமுறை வழியாகப் பார்க்கும்பொழுது, $pH \geqslant 3{\cdot}5$ ஆக இருக்கும்பொழுது, வீழ்படிவு முழுமையாக நடப்பது தெரிகிறது. இவ்வகையான கணக்கீடுகள் துல்லியமானவையல்ல. ஏனெனில், அயனிகளின் வினைவலிவு எண்களைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவில்லை. மற்றும் ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் துல்லியமாகத் தெரிவதில்லை. இருப்பினும், ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவாக்கும்

வினைகளிலும், பல முக்கியமான செய்முறை முடிவுகளை அடைவதிலும் கரைசலின் pHமதிப்பு எவ்வளவு முக்கியமானது என்பது தெளிவாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, $Mg(OH)_2$, மற்றும் $Fe(OH)_3$ ஆகிய ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவாகும் pH மதிப்புகளை ஒப்பிட்டு பார்த்து, இவ்விரண்டு ஹைட்ராக்சைடுகளும் கொண்ட கலவையிலிருந்து yH-ன் மதிப்பைக் கட்டுப்படுத்தி அவற்றைத் தனித்தனியாகப் பிரிப்பதற்கு மேலே சொன்ன விபரம் பயன்படுகிறது. அளவறிபகுப்பாய்வுகளில், தேவையான அளவுக்குக் கரைசலின் pHஐக் கட்டுப்படுத்தி அயனிகளைத் தனித்தனியாகப் பிரிப்பதைப் பின்னுல் வரும் பிரிவுகளில் படிக்கலாம். இம் மாதிரியான பலநடைமுறைகளை, பண்பறிபகுப்பாய்வுப் புத்தகங்களிலும் காணலாம்.

எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் அரிதிற்கரையும் உப்புகளை வீழ்படிவாக்குதல் (Preparation of Sparingly Soluble Salts of Weak Acids): எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் அரிதிற்கரையும் உப்புகளை வீழ்படிவாக்குவதில் pH மிகவும் முக்கியமாகக் கவனிக்கப்படவேண்டிய ஒன்ருகும், எடுத்துக்கட்டாக. கார்பனேட்டுகள் ஆக்ஸலேட்டுகள். ஃபாஸ்பேட்டுகள், சல்ஃபைடுகள் போன்றவை. இங்கு, வீழ்படிவாக்கும் அயனிகள் ஒவ்வொன்றுக்கும் பொருத்தமான எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் நேர் அயனிகளாகும். CO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$, PO_4^{---}, S^{--} ஆகியவை. இருப்பினும், இந்த நேர் அயனிகள் கரைசலிலுள்ள H^+ அயனிகளைச் சந்தித்து அவற்றுடன் சேர்ந்து முதலில், HCO_3^-, $HC_2O_4^-$, HPO_4^{--}, $H_2PO_4^-$, HS^- போன்ற நேர்அயனிகளையும் பிறகு பிரிகை புரியாத மூலக்கூறுகளான H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 மற்றும் H_2S ஆகியவற்றையும் கொடுக்கின்றன. ஏனெனில், இரண்டாவதாகச் சொல்லப்பட்ட நேர் அயனிகளும், பிறகு கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் மூலக்கூறுகளும் பிரிகை புரிவது மிகக் குறைவாகும். ஆகவே, CO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$ PO_4^{---}, S^{--} போன்ற நேர் அயனிகளின் அடர்வுகள் கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வைப் பொறுத்திருக்குமென நன்கு புலப்படுகிறது. கரைசலில் H^+ அயனி அடர்வு உயரும்பொழுது, அதாவது கரைசலில் pH குறையும் பொழுது அயனிகளின் அடர்வுகள் குறையும். இக் காரணத்தால், இப்படிப்பட்ட உப்புகள் வீழ்படிவாகுமா ஆகாதா என்றும், ஆனல் எந்த அள்வுக்கு வீழ்படிவாகுமென்றும், கரைசலின் pH அளவு நிர்ணயிக்குமென நன்கு விளங்குகிறது.

ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படிவாக்குவது போலவே, எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் அரிதிற் கரையும் உப்பை வீழ்படிவாக்கு

வதற்கும் வேண்டிய pH அளவு அவ்வுப்பின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைத்தான் அடிப்படையில் சார்ந்திருக்கிறது. கரைதிறன் பெருக்கத்தின் மதிப்புக் குறைவாயிருப்பின், குறைந்த அடர்வு நிலையிலுள்ள வீழ்படிவாக்கி தேவைப்படும். ஆகவே, குறைந்த SP உள்ள உப்பை, அடர்வு அமில ஊடகத்தில் முழுமையாக வீழ்படிவாக்கி விடலாம். அதாவது, pH அளவு குறைந்திருக்கும் பொழுது எடுத்துக்காட்டாக, பண்பறி பகுப்பாய்வுப் பகுதியில், IV, Vஆவது தொகுதிகளில் உள்ள எதிர் அயனி சல்ஃபைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் 10^{-29}க்குக் குறைவாயிருப்பதால், உயர்ந்த அமில நிலையிலுள்ள கரைசல்களிலும் வீழ்படிவாகி விடுகின்றன. அதாவது, pH=0·5 இதற்கு மாறாக, SP-ன் மதிப்பு 10^{-15} இலிருந்து 10^{-28} வரை உள்ள III தொகுதி சல்ஃபைடுகள் வீழ்படிவாவதற்குக் கரைசலில் நடுநிலையிலோ அல்லது காரநிலையிலோ ($PH \geq 7$) இருக்கவேண்டும்.

கரைதிறன் பெருக்கத்துடன்கூட, எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியும் தனிச்சிறப்பு வாய்ந்ததாகும். இம் மாறிலி எவ்வளவுக்கெவ்வளவு சிறிதாயிருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு H^+ அயனிகள் வீழ்படிவாக்கி அயனிகளுடன் சேரவும்; அவ்வளவுக்கவ்வளவு உப்பை முழுமையாக வீழ்படிவாக்குவதற்குத் தேவையான PH-ன் மதிப்பு உயர்ந்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, கார்பானிக் அமிலம்[1] ($K_1=4{\cdot}3\times10^{-7}$; $K_2=5.6\times10^{-11}$) மின்பகுப்புப் பண்பில் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தை விட ($K_1=5{\cdot}9\times10^{2}$; $K_2=6{\cdot}5\times10^{-5}$) குறைந்தது. ஆகவே, Ca^{++} அயனியை, CaC_2O_4 ஆக வீழ்படிவாக்கும் பொழுதுள்ளதைக் காட்டிலும் மிக அதிகமான PH அளவுள்ள கரைசலில் $CaCO_3$ ஆக வீழ்படிவாக்கப்படவேண்டும். இவ்விரண்டு உப்புகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களும் சுமாராக ஒத்த மதிப்புள்ளவையாயினும் ($CaCO_3$-க்கு $4{\cdot}8\times10^{-9}$; CaC_2O_4-க்கு $2{\cdot}6\times10^{-9}$) pH அளவு வேறுபட்டுத்தான் இருக்கவேண்டும். மேலே கொடுத்துள்ளபடி ஹைட்ராக்சைடுகளுக்குக் கணக்கிட்டதைப் போன்று இவற்றிற்கும் கணக்கிட்டு இம் முடிவை உறுதிப்படுத்தலாம். வீழ்படிவாக்கப்படும் சேர்மங்கள் ஈர்உப்பு மூலத்திறனுள்ள அமிலங்களின் உப்புகளாகையால், கணக்கீடு சற்றுச் சிக்கல் நிறைந்ததாயுள்ளது. இவ்வமிலங்கள் படிப்படியாகப் பிரிகை புரிவதைப் பொறுத்து, அவற்றின் நேர் அயனிகள் படிப்படியாக ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன் மீண்டும் சேருகின்றன; எடுத்துக்காட்டாக,

$$CO_3^{--} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \quad (K_2 = 5{\cdot}6\times10^{-11})$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad (K_1 = 4{\cdot}3\times10^{-7})$$

HCO_3^- அயனியின் பிரிகை மாறிலி, H_2CO_3 அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியைவிட மிகக் குறைவாகையால் உபரியாகச் சேர்க்கும் வீழ்படிவாக்கியின் வழியாகக் கூடுதலான அளவுக்குப் புகுத்தப்படும் CO_3^{--} அயனிகள் HCO_3^- அயனிகளாக மாற்றப் படுகின்றன. அனேகமாகக் குறைந்த அளவு விகிதத்தில்தான் CO_3^{--} அயனிகள் பிரிகை புரியாத H_2CO_3 மூலக்கூறுகளாக மாறுகின்றன. இவ் விகிதத்தைக் கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம்.

$$K_1 = \frac{[H^+]\ [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \qquad \ldots \qquad (3)$$

மூன்றாவது சமன்பாட்டின்படி $K_1 \gg [H^+]$ இருந்தால், HCO_3^- அயனியின் அடர்வு, பிரிகை புரியாத H_2CO_3 மூலக்கூறுகளின் அடர்வைவிடப் பலமடங்கு அதிகமாயிருக்கும். இங்கு, H_2CO_3 மூலக்கூறுகள் இருப்பதைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளாமல் விட்டுவிட்டால் அப்படியொன்றும் அதிகமான பிழையேற்பட்டு விடாது. அதாவது கீழ்க்கண்டபடி எடுத்துக்கொள்ளலாம்.

$$[CO_3^{--}] + [HCO_3^-] \approx C \qquad \ldots \qquad (4)$$

இங்கு C என்பது, வீழ்படிவாக்கல் முற்றுப்பெற்ற நிலையில், வீழ்படிவாக்கியின் மொத்த அடர்வாகும்.

ஆகவே, இம்மாதிரியான கணக்குகளைக் கீழ்க்கண்டபடி முடிவு கட்டலாம். முதலில் அமிலத்திற்குள்ள K_2-ன் சமன்பாட்டையும் நான்காவது சமன்பாட்டையும் பயன்படுத்திக் கரைசலின் $[H^+]$ அயனி அடர்வையும் pHஐயும் கணக்கிடவேண்டும். பிறகு, $[H^+]$ அயனியின் மதிப்பை மூன்றாவது சமன்பாட்டில் புகுத்தவேண்டும். பிறகு H_2CO_3 மூலக்கூறுகள் உண்டாவதை விட்டு விடலாமென்று நாம்செய்த ஊகத்தைச் சரிபார்க்கவேண்டும். இப்படிப் பார்க்கும் பொழுது $K_1 \gg H^+$ என முடிவுகிடைத்தால், pH-ன் மதிப்பைக் கணக்கிட்டது சரி என எடுத்துக்கொள்ளலாம்.

மேலே கொடுத்த விவரங்களைக் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டு களால் விளக்கலாம்,

எடுத்துக்காட்டு–1 : 0·01 கி. சமான எடையுள்ள (அதாவது 0·005 கி. அயனி) Ca^{++} அயனிகளை, 50% உபரியாக வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்த்து மொத்த பருமன் 100 மி.லீ. இருக்கும்படி $CaCO_3$ ஆக முழுவதும் வீழ்படிவாவதற்கு ஏற்ற pH அளவைக் கணக்கிடுக.

வழிவகையும் விடையும்: மோல்/லிட்டர் கணக்கில் முதன்முதலாகக் கரைசலிலுள்ள உபரி வீழ்படிவாக்கியின் மதிப்பு Cஐக் கண்டுபிடிக்கவேண்டும். 0·005 கி. அயனி Ca^{++} அயனிகளை வீழ்படிவாக்குவதற்கு, அதே மோலார் அளவுள்ள வீழ்படிவாக்கி தேவைப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, $(NH_4)_2CO_3$ உம் 50% உபரியும் சேர்ந்து 0·0075 மோல்கள். ஆகவே, 100 மி.லி. கரைசலில் உபரியாகவுள்ள வீழ்படிவாக்கியின் அளவு 0·0025 மோல் ஆகும். லிட்டரில் எவ்வளவு மோல்கள் எனக் கணக்கிடும்பொழுது இதன் மதிப்பு $0{\cdot}025 = 2{\cdot}5 \times 10^{-2}$M ஆகும். இதுதான் வீழ்படிவாக்கல் முற்றுப் பெறும்பொழுது, வீழ்படிவாக்கியின் அடர்வாகும். எல்லா CO_3^{--} அயனிகளும் தனித்திருப்பதாகக் கொண்டால், அவற்றின் அடர்வும் இதுவேதான். ஆயினும், சிறிது HCO_3^- நேர் அயனிகளாகவும் சிறிது $H_2C_3^-$ மூலக்கூறுகளாகவும் உண்மையில் மாறிவிடுகின்றன.

H_2CO_3 மூலக்கூறுகளின் மதிப்பைக் கணக்கி லெடுக்காமல் விட்டுவிட்டால், கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$[CO_3^{--}] + [HCO_3^-] \approx 2{\cdot}5 \times 10^{-2} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்}$$

Ca^{++} அயனிகளை அனேகமாக முழுமையும் வீழ்படிவாக்குவதற்கு, CO_3^{--} அயனியின் அடர்வு கீழே கொடுத்திருக்கும் அளவிற்குக் குறையக்கூடாது.

$$[CO_3^-] = \frac{SP_{CaCO_3}}{[Ca^{++}]} = \frac{4{\cdot}8 \times 10^{-9}}{10^{-6}} = 4{\cdot}8 \times 10^{-3} \text{ கி·அ/லிட்டர்}$$

முன்பு கண்ட $[CO_3^{--}]$-ன் மதிப்பை, மேலே காட்டிய சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$[HCO_3^-] = 2{\cdot}5 \times 10^{-2} - 4{\cdot}8 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2} \text{ கி. அ/லிட்டர்}$$

CO_3^- மற்றும் HCO_3^- அயனிகளின் அடர்வுகளின் மதிப்புகளைத் தெரிந்துகொண்ட பிறகு H_2CO_3 -ன் இரண்டாம்படி பிரிகை மாறிலியைக் கொடுக்கும் சமன்பாட்டிலிருந்து, தேவையான $[H^+]$ அயனி அடர்வைக் கண்டுகொள்ளலாம்.

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = 5{\cdot}6 \times 10^{-11}$$

பிறகு,

$$[H^+] = \frac{5{\cdot}6 \times 10^{-11} \times [HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]} = \frac{5{\cdot}6 \times 10^{-11} \times 2 \times 10^{-2}}{4{\cdot}8 \times 10^{-3}} = 2{\cdot}3 \times 10^{-10}$$

கி·அ/லிட்டர்

ஆகவே,

$$PH = -\log 2{\cdot}3 \times 10^{-10} = -(0{\cdot}4 - 10) = 9{\cdot}6$$

ஆகையால், $CaCO_3$ முழுமையாக வீழ்படிவாவதற்கு, ஊடகம் காரத்துவமுள்ளதாக pH=(9·6) இருக்கவேண்டும். பிரிகை புரியாத H_2CO_3 மூலக்கூறுகளைக் கணக்கிலெடுக்காமல் விட்டது சரியா எனச் சோதித்துப் பார்ப்போம்.

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{4·3\times10^{-7}}{2·3\times10^{-10}} \approx 2,000$$

ஆகவே, கொடுத்திருக்கும் pH அளவில், HCO_3^- அயனி அடர்வு H_2CO_3 மூலக்கூறுகளின் அடர்வைப்போல் சுமார் 2000 மடங்கு அதிகமாயிருக்கிறது. ஆகவே, H_2CO_3 மூலக் கூறுகளைக் கணக்கிலெடுக்காமல் விட்டது அனுமதிக்கக் கூடியதுதான் எனத் தெரிகிறது.

எடுத்துக்காட்டு-2: முதலாவது எடுத்துக்காட்டில் கொடுத் திருப்பதைப் போன்று, Ca^{++}அயனியை CaC_2O_4 ஆக மாற்றுவ தற்குள்ள சூழ்நிலைகளைக் கணக்கிடு.

வழிவகை: முன்பு பார்த்தபடியே, வீழ்படிவாக்கியின் அடர்வு வீழ்படிவாதலின் இறுதியில், $2·5\times10^{-2}$ *M*. ஆகவே, $H_2C_2O_4$ மூலக் கூறுகளைக் 'கணக்கிலெடுக்காமல் விட்டுக் கீழ்க்கண்ட முடிவை எழுதலாம்.

$$C_2O_4^{--}] + HC_2O_4^-] \approx 2·5\times10^{-2} \text{ கி.அ/லிட்டர்}$$

அனேகமாக முற்றிலும் வீழ்படிவாவதற்கு ஏற்ற நிலைமை வருமாறு:

$$[C_2O_4^{--}] \frac{SP_{CaC_2O_4}}{[Ca^{++}]} = \frac{2·6\times10^{-9}}{10^{-6}} = 2·6\times10^{-3} \text{ கி. அ/லிட்டர்}$$

ஆகவே,

$$[HC_2O_4^-] = 2·5=10^{-2} - 2·6\times10^{-3} = 2·2\times10^{-2} \text{ கி.அ/லிட்டர்}$$

ஆகையால்.

$$[H^+] \frac{K_2[HC_2O_4^-]}{C_2O_4^{--}]} = \frac{6·4\times10^{-5}\times2·2\times10^{-2}}{2·6\times10^{-3}} \approx 5\times10^{-4} \text{கி·அ/லிட்டர்}$$

மேலும்,

$$pH = -\log 5\times10_4^- = -(0·7-4) = 3·3$$

ஆகையால். மிதமான அமிலக் கரைசலிலும், CaC_2O_4 முழுமையாக வீழ்படிவாகி விடுகிறது (PH≥3·3 ஆக உள்ள பொழுது) நடைமுறையில் இது மிகவும் சரியான முடிவு என்பது தெரிகிறது. CaC_2O_4 அனேகமாக pH=4 அளவுள்ள கரைசலில் வீழ்படிவாகிறது. இம் முடிவு சரியானதா என்று ஆராய்வோம்.

$$\frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{5 \cdot 9 \times 10^{-2}}{5 \times 10^{-4}} \approx 100$$

இங்கும் நாம் கண்ட முடிவு விஞ்ஞான ரீதியாகத் துல்லியமானது என எடுத்துக் கொள்ளலாம். ஏனெனில் pH-ன் மதிப்பு 3·3 ஆக இருக்கும் பொழுது, $HC_2O_4^-$ நேர் அயனியின் அடர்வு, பிரிகை புரியாத $H_2C_2O_4$ மூலக்கூறுகளின் அடர்வைப்போல் சுமராக 100 மடங்கு உள்ளது.

வீழ்படிவாக்கப்பட்ட உப்பினுடைய மூலமாகிய எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலிகளின் முக்கியத்துவத்தை, மேலே குறிப்பிட்ட கணக்கீடுகள் நன்கு வெளிப்படுத்துகின்றன. பிரிகை மாறிலி எவ்வளவுக்கெவ்வளவு சிறிதாயிருக்கிறதோ, அதாவது அமிலம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு பிரிகை புரியாத நிலையிலிருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு, உப்பை முழுமையாக வீழ்படிவாக்கத் தேவைப்படும் pH அளவு உயர்ந்திருக்கும். பிரிகை புரியாத எளிதில் மின்பகா அமில மூலக்கூறுகளைக் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ளாமல். எல்லோரும் ஒத்துக் கொள்ளக்கூடிய முடிவை எளிதில் அடைவதற்கும் இக் கணக்கீடு வழி செய்கிறது. ஆயினும், எப்பொழுதும் இப்படி எளிமையாக முடிவை அடைய முடியாது. அப்படி முடியாத எடுத்துக்காட்டுகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டு-3 : ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைக் கொண்டு Fe^{++} அயனிகளை முழுமையாக வீழ்படிவாக்குவதற்கு வேண்டிய pH-ன் மதிப்பைக் கண்டுபிடி. மற்ற கட்டுப்பாடுகளெல்லாம் முந்தைய எடுத்துக்காட்டுகளிலுள்ளதைப் போன்று கொள்ளலாம்.

வழிவகை : முன்பு போலவே, உபரியான வீழ்படிவாக்கியின் அளவு $= 2 \cdot 5 \times 10^{-2} M$. $SP_{FeS} = 3 \cdot 2 \times 10^{-18}$ என்னும் முடிவிலிருந்தும், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் பிரிகை மாறிலிகள் $K_1 = 5 \cdot 7 \times 10^{-8}$ மேலும் $K_2 = 1 \cdot 2 \times 10^{-15}$ ஆகிய முடிவுகளிலிருந்தும் பிரிகை புரியாத H_2S மூலக்கூறுகளைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளாமல், தேவையான $[H^+]$ அயனி அடர்வைக் கணக்கிடுவோம். $[H^+]$ அயனி அடர்வு $= 9 \cdot 4 \times 10^{-6}$ கி.அ/லிட்டர் மேலும் $pH = 5 \cdot 0$ எனத் தெரிகிறது. இருப்பினும், H_2S மூலக்கூறுகளைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளலாமா அல்லது விட்டுவிடலாமா என ஆராய்வோம்.

$$\frac{[HS^-]}{[H_2S]} = \frac{[K_1]}{[H^+]} = \frac{5 \cdot 7 \times 10^{-8}}{9 \cdot 4 \times 10^{-6}} = 6 \times 10^{-3} = 0 \cdot 006$$

இம் முடிவின் படிபார்த்தால், HS^- அயனிகளைப்போன்று பல மடங்கு H_2S மூலக்கூறுகள் உண்டாகின்றன எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, இம் மூலக்கூறுகளை நாம் கணக்கிலெடுக்காமல் விட முடியாது. மாறாக, HS^- அயனிகளைக் கணக்கிலெடுக்காமல் விட்டு விடலாம். அப்படியானால்,

$$[S^{--}]+[H_2S] = 2{\cdot}5\times10^{-2}$$

ஆனால் $[S^{--}]$ அயனியின் அடர்வு 2.5×10^{-2} ஐவிட மிகக் குறைவு,

$$[S^{--}]=\frac{SP_{FeS}}{[Fe^{++}]}=\frac{3{\cdot}2\times10^{-18}}{10^{-6}}=3{\cdot}2\times10^{-12} \text{ கி. அ/லிட்டர்}$$

ஆகையால்,

$$[S^{--}]+[H_2S]\approx[H_2S]=2{\cdot}5\times10^{-2} \text{ கி. அ/லிட்டர்}$$

சல்ஃபைடு அயனி, H_2S மூலக்கூறு ஆகியவற்றின் அடர்வு களிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]}=K_1K_2=6{\cdot}8\times10^{-23}$$

ஆகையால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$[H^+]=\sqrt{\frac{6{\cdot}8\times10^{-23}\times2{\cdot}5\times10^{-2}}{3{\cdot}2\times10^{-12}}}=7{\cdot}3\times10^{-7} \text{ கி. அ/லிட்டர்.}$$

மேலும்,

$$pH=-\log\,(7{\cdot}3\times10^{-7})=(0{\cdot}86-7{\cdot}0)=6{\cdot}14$$

முன்புகண்ட pH-ன் மதிப்பிலிருந்து இம் மதிப்பு மிகவும் வேறுபாட்டிலிருப்பதால், HS^- அயனிகளைக் கணக்கிலெடுக் காமல் விட்டது சரியா என மீண்டும் சோதித்தறிய வேண்டும்.

$$\frac{[HS^-]}{[H_2S]}=\frac{K_1}{[H^+]}=\frac{5{\cdot}7\times10^{-8}}{7{\cdot}3\times10^{-7}}=0{\cdot}078$$

pH-ன் மதிப்பு 6·14ஆக இருக்கும் பொழுது $[HS^-]$ அயனி களின் அடர்வு, H_2S மூலக்கூறுகளின் அடர்வைவிட மிகக் குறை வாயிருப்பதால், நாம் அனுமானித்தது சரி என்றும், இம் முடிவு ஏற்றுக்கொள்ளத்தக்கது என்றும் தெரிகிறது.

எடுத்துக்காட்டு-4: மூன்றாவது எடுத்துக்காட்டில் கொடுத் திருப்பதைப் போன்று அமைத்துக்கொண்டு MnS ($SP=1{\cdot}4\times10^{-15}$) வீழ்படிவிற்குக் கணக்கிடு.

வழியும் வகையும்: உபரி வீழ்படிவாக்கியின் மதிப்பை $2.5\times10^{-2}M$ என எடுத்துக்கொண்டு, உருவாகும் பிரிகை புரியாத H_2S மூலக்கூறுகளைப் புறக்கணித்துவிட்டுக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$[S^{--}]+[HS^-]=2{\cdot}5\times10^{-2}$$

முன்பு பார்த்த மாதிரியே, இச் சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க் கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$[H^+]=2{\cdot}1\times10^{-8};\ pH=7{\cdot}68$$

உருவாகும் பிரிகை புரியாத H_2S மூலக்கூறுகளைப் புறக் கணித்தது சரியா எனப் பார்ப்போம்

$$\frac{[H_2S]}{[HS^-]}=\frac{[H^+]}{K_1}=\frac{2{\cdot}1\times10^{-8}}{5{\cdot}7\times10^{-8}}=0{\cdot}37$$

ஆகவே இங்கும் உருவாகும் பிரிகை புரியாத H_2S மூலக் கூறுகளைக் கணக்கிலெடுக்காமல் விடுவது சரியல்ல எனத் தெரி கிறது. ஆயினும், மூன்ருவது எடுத்துக்காட்டில் உள்ளதைப் போன்று $[HS^-]$ அயனிகளையும் புறக்கணிக்க முடியாது. ஏனெனில் இவற்றில் அளவு H_2S மூலக்கூறுகளைப்போன்று சுமார் மூன்று மடங்கு ஆகும். இப்படிப்பட்ட கணக்குகளில் வேறுவகையான முறைகளைக் கையாளமுடியும்.

1. மேற்குறிப்பிட்ட சமன்பாட்டின்படி $[H_2S]=0{\cdot}37\ [HS^-]$ எனத் தெரிவதால் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$S^{--}]+[H_2S]+[HS^-]=[S^{--}]+[HS^-]+0{\cdot}37\ [HS^-]=2{\cdot}5\times10^{-2}$$

$$[S^{--}]=\frac{SP_{MnS}}{[Mn^{++}]}=\frac{1{\cdot}4\times10^{-15}}{10^{-6}}=1{\cdot}4\times10^{-9}\text{ கி. அ/லிட்டர்}$$

ஆகையால், $0.37\ [HS^-]=2.5\times10^{-2}$

மேலும், $[HS^-]=1{\cdot}8\times10^{-2}$கி. அ/லிட்டர் எனத் தெரிகிறது. இம் மதிப்பை H_2S-னுடைய K_2 விற்கான சமன்பாட்டில் புகுத்திஞல், இரண்டாந் தோராயமாக,

$$[H^+=\frac{[K_2HS^-]}{[S^{--}]}+\frac{1{\cdot}2\times10^{-15}\times1{\cdot}8\times10^{-2}}{1{\cdot}4\times10^{-9}}=1{\cdot}5\times10^{-8}$$

மேலும், $pH=7{\cdot}8$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

2. கணக்கிடுதலை எளிமையாக்கி எடுத்துக்கொள்ளாமல் துல்லியமாகக் கணக்கிடுதலும் முடியும். இப்படிச் செய்வதற்குச் சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வை 1.4×10^{-9} கி. அ/லிட்டர் என எடுத்துக்கொண்டு, $[HS^-]$ அயனி மற்றும் $[H_2S]$ மூலக்கூறு ஆகிய வற்றின் மோலார் அடர்வுகளை இம் முடிவுக்குப் பொருத்தமாக எழுதி, ஹைட்ரஜன் அயனியில் அடர்வையும் அதே போன்று எடுத்துக்கொண்டால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$[HS^-]=\frac{[H^+]\ [S^{--}]}{K_2}=\frac{[H^+]1{\cdot}4\times10^{-9}}{1{\cdot}2\times10^{-15}}=1{\cdot}17\times10^{-6}[H^+]\qquad(1)$$

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2[S^{--}]}{K_1K_2} = \frac{[H^+]^2\ 1.4\times10^{-9}}{6.8\times10^{-23}} = 2{\cdot}06\times10^{13}[H^+]^2 \quad (2)$$

$[S^{--}]$, $[HS^-]$, $[H_2S]$ ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$[S^{--}] + [HS^-] + [H_2S] = 2.5\times10^{-2}$$

கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$1{\cdot}4\times10^{-9} + 1{\cdot}17\times10^{6}[H^+] + 2{\cdot}06\times10^{13}[H^+]^2 = 2{\cdot}5\times10^{-2}$$

சீராக வரிசைப்படுத்திச் சமன்பாட்டிலுள்ள ஒவ்வோர் உறுப்பையும் $2{\cdot}06\times10^{-13}$ ஆல் வகுத்தால், கீழ்க்கண்ட இருபடிச் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$[H^+]^2 + 5{\cdot}68\times10^{-8}[H^+] + 1{\cdot}21\times10^{-15} = 0 \quad \ldots \quad (3)$$

இச் சமன்பாட்டைத் தீர்த்தால்,

$$[H^+] = 2{\cdot}84\times10^{-8} \text{ கி.அ/லிட்டர்}$$

$pH = 7{\cdot}78$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

ஆகவே, H_2S மூலக்கூறுகள் உண்டானதைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு துல்லியமாகக் கணக்கிட்டுக் கிடைத்த முடிவும் அனேமாகச் சமமாயிருக்கின்றன.

அயனிகளின் வினைவலிவு எண்களைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளாததால், இங்குக் கிடைத்திருக்கும் முடிவுகளும் ஒருவகையில் தோராயமானதுதான். மேலும், சில உப்புகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களும் துல்லியமாகத் தெரியவில்லை. இருப்பினும், pH மதிப்புகள் சரியான அளவெல்லையில் அடங்கி இருப்பதால், இப்படிப்பட்ட கணக்கீடுகளில் கண்ட முடிவுகள் பகுப்பாய்வுகளுக்குப் பயனுள்ளனவாயிருக்கின்றன. அனேகமாக முழுமையும் வீழ்படிவாவதற்குத் தேவையான குறைவெல்லையான pH அளவைத்தான் இக் கணக்கீடுகள் கொடுக்கின்றன என்பது நினைவிலிருக்க வேண்டும். உயர்வான pH மதிப்புகளில் வீழ்படிவாதல் மேலும் முழுமையாக (ஆனால் எப்பொழுதும் இப்படி ஆகுமெனச் சொல்ல முடியாது) நடக்கும்.

எளிதில் மின்பகு அமிலங்களினுடைய அரிதிற்கரையும் உப்புகளை வீழ்படிவாக்கல் (Precipitation of Sparingly Soluble Salts of Strong Acids): ஓர் உப்பு மூலத்திறனுள்ள எளிதில் மின்பகு அமிலங்களின் அரிதிற் கரையும் உப்புகள், எடுத்துக்காட்டாக AgCl, AgBr, AgI போன்றவை,' அவற்றிற்குப் பொருந்துகிற

நேர் அயனிகளினுல். அதாவது Cl^- Br^-, I^-, போன்றவைகளால் வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன. இந்நேர் அயனிகள் $[H^+]$அயனிகளுடன் சேருவதில்லை. ஏனெனில், HCl, HBr, HI போன்றவை எளிதில் மின்பகு அமிலங்களாகையால், நீர்க்கரைசலில் முற்றிலும் பிரிந்து நிற்கின்றன. ஆகவே, இவ் வமிலங்களினுடைய அரிதிற் கரையும் உப்புகளை வீழ்படிவாக்கும் அளவுக்கும் (எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் உப்புகளுக்கு மாருக) கரைசலின் pH அளவுக்கும் அனேகமாகத் தொடர்பு கிடையாது. இப்படிப்பட்ட சோதனைகளில், கரைசலில் உபரியான அமிலத்தினுல் விளையும் பயனைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டுமானுல், ஒன்று, உபரி அமிலமிருப்பதால், உப்பு விளைவு அதிகரிக்கிறது என்றும் அல்லது சில சமயங்களில் அமிலத்தின் நேர் அயனிகளும் உப்பின் எதிர் அயனிகளும் கூடி அணைவு சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன என்றும் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். எடுத்துக் காட்டாக,

$$AgCl + HCl = H[AgCl_2]$$

என்னும் வினை நிகழ்வதால், $AgCl^-$ன் கரைதிறன் கூடுகிறது.

அரிதிற் கரையும் சல்ஃபேட்டுகளை வீழ்படிவாக்கும் பொழுது நிலைமை சற்று வேறுபடுகிறது. ஏனெனில், H^+ மற்றும் HSO_4^- ஆக. H_2SO_4 -ன் முதற்படிப் பிரிகைதான் முழுமையாக நடக்கிறது. இரண்டாம்படிப் பிரிகையான, $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--}$ என்னும் வினை கணிசமான அளவுக்கு நடைபெறுகிறதா ஆயினும் முழுமையாக நடைபெறவில்லை. (K_2வின் மதிப்பு$=1{\cdot}2+10^{-2}$) வீழ்படிவின் அயனிப்பெருக்கம் மிகக் குறைவாயில்லாமலும், H^+ அயனியின் அடர்வு உயர்ந்தும் இருப்பின், இவ்வயனிகள். SO_4^{--} அயனிகளுடன் சேர்ந்து HSO_4^- நேர் அயனிகளாக மாறி விடுகின்றன என்று தெரிகிறது. அதாவது, சல்பேட்டை வீழ்படிவாக்கும் பொழுது கரைசலின் pHஐப் புறக்கணிக்கலாகாது எனத் தெரிகிறது. அரிதிற் கரையும் சல்ஃபேட்டுகள் நடுநிலை அல்லது காரத்துவமுள்ள கரைசல்களைவிட, அமிலத்துவமுள்ள கரைசலில் குறைவாகத்தான் வீழ்படிவாகவேண்டும். $CaSO_4$ ($SP=6{\cdot}1\times 10^{-5}$); $SrSO_4$ ($SP=2{\cdot}8\times 10^{-7}$) மற்றும் $PbSO_4$ ($SP=2{\cdot}2\times^{-8}$) போன்ற கரைதிறன் மிகுதியாயுள்ள சல்ஃபேட்டுகளில் இவ் விளைவு நன்கு தெரிகிறது. மிகக் குறைந்த கரைதிறனுள்ள $BaSO_4$ ($SP=1{\cdot}1\times 10^{-10}$)-க்கும் ஹைட்ரஜன் அயனிகளுள்ள கரைசலில், கரைதிறன் அதிகரிக்கும். $BaSO_4$ -ன் கரைதிறன், நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலில் கீழ்வரும் புள்ளி விவரங்களில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றது.

HNO_3 அடர்வு-M ...	0·05	0·1	0·5	1·0	2·0
$BaSO_4$ -ன் கரைதிறன் 19° செ. வெப்ப நிலையில், மில்லிமோல்/லிட்டர்	0·9	1·2	3·9	7·7	11·9
,, 100° செ. வெப்பநிலை	7·7	—	26·5	41·6	—

இருந்தபோதிலும் $BaSO_4$, அமிலத்துவமுள்ள கரைசலில் தான் வீழ்படிவு செய்யப்படுகிறது. ஏனெனில் இப்படிச் செய்தால் வீழ்படிவு உருவத்தில் பெரிய படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன. வீழ்படிவாக்கும்பொழுது இறுதியில், வீழ்படிவாக்கியை உபரியாகச் சேர்த்து, அமிலம் இருப்பதால் உயர்ந்துள்ள கரைதிறனைக் குறைத்துவிடலாம்.

23. வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெற, அணைவுசேர்மம் உண்டாவதால் ஏற்படும் விளைவு — மறைத்து விடுதல் (Effect of Complex Formation on Completeness of Precipitation Masking)

வீழ்படிவாக்கி அயனிகள் ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன் சேர்வதாலேற்படும் அடர்வு குறைவு, அரிதிற் கரையும் மின்பகு பொருள்கள் வீழ்படிவாதலின்மேல் கரைசலின் pH அளவு செலுத்தும் ஆதிக்கத்தைப் பொறுத்தது என முன்னர் விளக்கப்பட்டது. இதனால் அடர்வு மிகமிகக் குறைந்து கரைசலில் வீழ்படிவாக்கப்பட வேண்டிய மின்பகு பொருளின் கரைதிறன் பெருக்க அளவை எட்டாவிடின் வீழ்படிவாக்கல் நடைபெறுவதேயில்லை. ஆயினும், கரைதிறன் பெருக்கச் சமன்பாட்டின் வீழ்படிவாக்கப்படும் பொருளினுடைய அயனியின் அடர்வும், வீழ்படிவாக்கியினுடைய அயனியின் அடர்வும் இடம் பெறுகின்றன. முதலிற் சொன்ன அயனிகளைக் குறைந்த பிரிகை மாறிலியுள்ள அணைவு அயனிகளாக மாற்றி, அவற்றின் அடர்வைக் குறைத்தால் வீழ்படிவாவதை அரைகுறையாக்கலாம், அல்லது முழுவதும்கூடத் தடுத்துவிடலாமென நன்கு புலனாகிறது. இதற்கு வீழ்படிவாக்கப்படும் சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிடக் கரைசலில் உரிய அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கம் குறைவாயிருக்க வேண்டும்.

எந்த அயனியையும், குறைந்த பிரிகை மாறிலி கொண்ட அணைவுப் பொருளாக மாற்றி, அதை வீழ்படிவாகாமல் தடுப்பதற்குப் பெயர் மறைத்து விடுதல் ஆகும். பகுப்பாய்வு முறைகளில் மறைத்துவிடும் பழக்கம் பரவலாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

வினையில் குறுக்கிடும் அயனிகளின் மத்தியிலுள்ள குறிப்பிட்ட அயனியைக் கண்டுபிடிக்க, பண்பறி பகுப்பாய்வுகளில் மறைத்தல் அடிக்கடி பயன்படுகிறது. அப்படிப்பட்ட அயனிகளை அணைவுப் பொருட்களாக மாற்றிவிட்டால், கண்டுபிடிக்கப்படவேண்டிய அயனியுடன் குறுக்கிடாத அளவுக்கு அவற்றின் அடர்வைக் குறைத்து விடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, கோபால்ட் அயனியை, தயோசயனேட்டு அணைவாக மாற்றி $[Co(CNS)_4]^{--}$ கண்டு பிடிக்கும்பொழுது, கரைசலில் Fe^{+++} அயனிகள் இருக்கக்கூடாது. அப்படி இருப்பின் அவை, CNS^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து அழுத்தமான நிறமுடைய சேர்மத்தைக் கொடுக்கும். ஆகையால், Fe^{+++} அயனிகள் இருப்பின், NH_4F அல்லது NaF போன்ற சேர்மங்களைக் கலந்து, அவற்றை நிலையான அணைவுச் சேர்மங்களாக முதலில் மாற்றிவிடவேண்டும். டார்ட்டாரிக் அமிலம் அல்லது சிட்ரிக் அமிலம் போன்றவையும் நிலையான அணைவுச் சேர்மங்கள் கொடுப்பதால் அவற்றிலொன்றைச் சேர்த்தும் Fe^{+++} அயனிகளை விலக்கலாம். இவ்வமிலங்கள் Fe^{+++} அயனிகளுடன் குறைந்த பிரிகை மாறிலிகளையுடைய அணைவுப் பொருள்களைக் கொடுக்கின்றன.

அளவறி பகுப்பாய்வுகளிலும் குறுக்கிடும் அயனிகளை இம்மாதிரி மறைத்து விடுதல் முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, காரத்துவமுள்ள கரைசலில், டைமீத்தைல் கிளையாக்ஸைமைக் கொண்டு நிக்கல் அயனிகள் Ni^{++} வீழ்படிவு செய்யப்படும்பொழுது இதே சூழ்நிலையில் Fe^{+++} அயனிகள் $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவு ஆக மாறி, நிக்கல் வீழ்படிவாதலில் குறுக்கிடுகின்றன. இந்த ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவாகாமல் தவிர்ப்பதற்குத் தேவையான அளவிற்கு டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் மத்தியில் இவ் வீழ்படிவாக்கல் செய்யப்படுகிறது Ca^{++} அயனிகளை அளவறியும் பொழுதும் Fe^{+++} அயனிகளை மறைப்பதற்கு டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைப் (அல்லது மிகுதியாக ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தை) பயன்படுத்தலாம்.

குறுக்கிடும் அயனியைக் கரையாத சேர்மமாக வீழ்படிவாக்குதல் போன்ற குறிக்கோளை மறைத்து விடுதலாலும் அடையலாமெனத் தெரிகிறது. அளவீட்டில் குறுக்கிடாதபடி கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் வினைச் செயலியினுல் வீழ்படிவாகாத அளவுக்குக் குறிப்பிட்ட அயனியின் அடர்வு குறைக்கப்படுகிறது. ஆயினும், கரைசலை வடிகட்டவும், வீழ்படிவைக் கழுவவும் தேவையில்லையாதலால், மறைத்து வைத்தல்முறை இக் குறிக்கோளை எளிதாகவும், வேகமாகவும் அடைந்துவிடுகிறது. நாம் செய்யவேண்டியதெல்லாம், NaF, டார்ட்டாரிக் அமிலம் போன்ற பொருத்தமான ‘மறைக்கும் செயலியைச்’ சேர்ப்பது

தான். குறிப்பிட்ட அயனியை மறைப்பதற்கு எந்தெந்தக் காரணிகள் செயல்படுகின்றன என்பதைப் பார்ப்போம். வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெற ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வால் விளையும் பலன்களைப் படிக்கும்பொழுது கண்ட அதே இரண்டு காரணிகளின் விளைவுகளை இங்கு முதலில் பார்க்கவேண்டும். அதாவது ஒன்று வீழ்படிவான சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கம். மற்றொன்று, வினையின் விளைபொருளின் பிரிகை மாறிலிகள், அதாவது, அணைவு அயனியினுடைய பிரிகை மாறிலிகள் ஆகும்.

நாம் வீழ்படிவாகாமல் தடுக்க நினைக்கும் சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு உயர்ந்திருக்கிறதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு எளிதாக அதை வீழ்படிவாக்காமல் தடுத்து நிறுத்தி விடலாமென நன்கு தெரிகிறது. ஏனெனில், அணைவுச் சேர்மமாக உருவாகும் அயனியின் அடர்வு, கரைதிறன் பெருக்கத்தின் அளவை எட்டும் முன்னால், அதைக் குறைக்கவேண்டிய அளவு குறைந்திருக்கும். எதிராகத் தேவையற்ற வீழ்படிவின் கரைதிறன் மிகக்குறைவானால், அதற்குப் பொருத்தமான அயனியின் அடர்வை மிகவும் குறைக்கவேண்டும்.

மாறாக, மறைத்துவிடும் காரணியைச் சேர்த்துக் குறிப்பிட்ட அயனியின் அடர்வைக் குறைக்கும் அளவு உருவான அணைவுச் சேர்மத்தின் பிரிகை மாறிலியைப் பொறுத்ததாகும். ஓர் அணைவுப் பொருளின் பிரிகை புரியும் தன்மை, அதன் நிலையில்லா மாறிலியின் (K நிலையற்ற) பண்பைப் பொறுத்ததாகும். எடுத்துக்காட்டாக,

$[Ag(NH_3)_2]^+$ மற்றும் $[Ag(CN)_2]^-$ ஆகிய அணைவு அயனிகள் கீழ்க்கண்டபடி பிரிகின்றன.

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

அவற்றின் நிலையில்லா மாறிலிகளின் அளவாவது,

$$K_{\text{நிலையற்ற மாறிலி}} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6{\cdot}8 \times 10^{-8}$$

$$\text{,,} \quad = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1 \times 10^{-21}$$

இரு அணைவு அயனிகளின் நிலையற்ற மாறிலிகளை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும் பொழுது, ஒரு சில்வர் உப்புக் கரைசலிலுள்ள சில்வர் அயனிகளின் அடர்வில், அமோனியா கரைசலைச் சேர்க்கும்

பொழுது ஏற்படும் குறைவைக் காட்டிலும் மிகுதியாக, அதே சூழ்நிலையில் சேர்க்கப்படும் பொட்டாசியம் சயனைடு சேர்ப்பதால் உண்டாகிறது. அதாவது பொட்டாசியம் சயனைடின் மறைத்து விடும் தன்மை அமோனியாவைவிட அதிகமாக உள்ளது. இம் முடிவு சோதனைமூலம் உறுதியாகிறது. ஆகவே, பொட்டாசியம் சயனைடைச் சேர்ப்பதன்மூலம், AgCl, AgBr, AgI போன்ற சேர்மங்கள் வீழ்படிவாகாமல் தடுத்து விடலாம். மிகக் குறைந்த கரைதிறனுள்ள Ag_2S மட்டும் பொட்டாசியம் சயனைடு சேர்ந்த கரைசலிலும் வீழ்படிவாகிறது. அமோனியாவைச் சேர்த்தால், AgCl மட்டும் வீழ்படிவாகாமல் தடுக்கப்படுகிறது. ஏனெனில், இவ்வுப்புகளெல்லாவற்றின் கரைதிறன்களையும்விட AgCl-ன் கரைதிறன் அதிகம் ஆகும். அதாவது மற்ற உப்புகளான, AgBr, AgI, Ag_2S போன்றவை அமோனியா சேர்ந்திருக்கும் பொழுதுகூட வீழ்படிவாகி விடுகின்றன.

இக் காரணிகளுடன்கூட, மறைக்கும் செயலியை மிகுதியாகச் சேர்ப்பதால் ஏற்படும் விளைவுகளையும் பார்க்கவேண்டும். கரைசலில் அதன் அடர்வு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு உயர்ந்திருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அணைவுப் பொருளின் பிரிகை வீதத்தின் மதிப்புக் குறைந்திருக்கும். ஆகையால், கூட்டுச்சேர்ந்த அயனியின் மொத்த அடர்வு குறைந்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக வினைச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிட்ட KCN ஐச் சேர்த்து, பொட்டாசியம் அயோடைடையும் சேர்த்தால், AgI வீழ்படிவாக்கப்பட வேண்டுமெனக் கணக்கீடு காட்டுகிறது. உண்மையில் KCNஐ எப்பொழுதும் சிறிதளவு மிகுதியாகச் சேர்த்துச் சில்வர் அயனிகளை மறைப்பது வழக்கம்.

முடிவாக, வீழ்படிவாக்கலில் இருப்பதைப் போலவே, மறைத்தலிலும் கரைசலின் pH அளவு முக்கியமானதாக இருக்கிறது. குறிப்பிட்ட அணைவு அயனியின் உள்ளடக்கப் பொருள்கள் (ligands), மூலக்கூறுகளாக. அல்லது H^+ அயனிகளுடனும் கூடும் அயனிகளாக இருக்கும் எல்லா இடங்களிலும் இது பொருந்தும். ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் கூடி NH_4^+ எதிர் அயனிகளைக் கொடுக்கும் NH_3 மூலக்கூறுகளும், ஹைட்ரோசயனிக், டார்ட்டாரிக், சிட்ரிக், டைமீத்தைல் கிளை ஆக்சைம் போன்ற எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் நேர்அயனிகளும் இவற்றில் அடங்கும். இங்குக் குறிப்பிட்ட எடுத்துக்காட்டுகளிலெல்லாம், ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வு உயருவது, அதாவது கரைசலில் pH அளவு குறைவது, அணைவுப் பொருளுள் சிதைந்து விடுவதற்கு வழி வகுத்துவிடுகிறது. அதனல், அதற்கு இசைவான

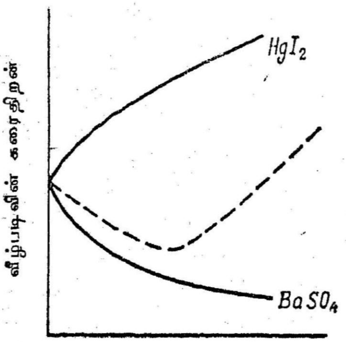
எதிர் அயனிகளை மறைப்பது இயலாது. எடுத்துக்காட்டாக, $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ஆகிய அணைவு உப்புள்ள அமோனியா கரைந்த கரைசலை, அமிலப்படுத்தும் பொழுது, அணைவு அயனி கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி சிதைகிறது.

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+ \rightleftharpoons {}^+Ag^+ + 2NH_4^+$$

கரைசலில் Cl^- அயனிகளும் இருப்பதால், AgCl-ன் கரை திறன் பெருக்கத்தைவிடக் கரைசலிலுள்ள Ag^+ மற்றும் Cl^- ஆகியவற்றின் அடர்வுப் பெருக்கம் அதிகமாவதால், AgCl வீழ்படி வடைகிறது. இவ் விளைவைப் பயன்படுத்தி, Ag^+ அயனிகள், Cl^- அயனிகள் ஆகியவற்றைக் கண்டறியலாம். இதே போன்று, அமோனியா அல்லது டார்ட்டாரிக் அமிலம் அல்லது கிளிசரின் ஆகியவற்றில் ஏதாவதொன்றுடன் சேர்வதாலுண்டாகும் காப்பர் அணைவு உப்புக் கரைசல்களின் கருநீலநிறம் அமிலப்படுத்தும் பொழுது மறைந்துவிடும். அக் கருநீலநிறத்தை Cu^{++} அயனி களின் வெளிர் நீலநிறம் ஈடு செய்கிறது. அணைவு அயனிகளை, ஹைட்ரஜன் அயனிகள் சிதைத்து விடுகின்றன என்பதை மேலுள்ள முடிவு காட்டுகிறது. ஆகவே, இங்குக் குறிப்பிட்ட எடுத்துக்காட்டுகளிலெல்லாம், மறைத்தலை உறுதிப்படுத்த, pH -ன் அளவு தேவையான அளவுக்கு உயர்ந்திருக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது.

குறுக்கிடும் அயனிகளை மறைத்து விடுவதால், பகுப்பாய்வு செய்வது எளிதாகிறது என முன்பே பார்த்தோம். ஏனெனில், அவற்றை வீழ்படிவாக்கி விலக்கவேண்டிய அவசியமில்லை. இப்படிச் செய்வதால் அதிகமான நேரத்தையும் உழைப்பையும் செலவிடவேண்டும். இருப்பினும் அணைவுப் பொருள்கள் உண்டா வதால் பகுப்பாய்வு செய்வதில் சங்கடங்கள் உண்டாகலாம், கரைசலில், அளவீடு செய்யப்படும் அயனியுடன் சேர்ந்து அணைவுப் பொருளாகமாறி அதை வீழ்படிவாகாமல் தடுக்கக்கூடிய பொருட் களோ, அல்லது அயனிகளோ இருப்பின், மேலே சொன்னதைப் போன்ற சங்கடம் உண்டாகும். ஹைட்ராக்சைல் தொகுதிகள் மற்றும் கார்பாக்சைல் தொகுதிகளைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளான அங்கக அமிலங்கள் (ஆக்ஸாலிக், டார்ட்டாரிக், சிட்ரிக் போன்றவை), பலவகையான சர்க்கரைகள். போன்ற அங்ககப் பொருள்கள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தனவாகும். இப்படிப்பட்ட பொருள்கள் கரைசலில் இருப்பின், அவற்றை CO_2வாகவும் H_2O வாகவும் ஆக்சிஜனேற்றத்தினால் மாற்றி விலக்கிவிடவேண்டும். எடையறி அளவீடுகளில், அணைவுப்பொருள்கள் உருவாதலால் ஏற்படும் தீங்கான விளைவுகளுக்கு மற்றொரு எடுத்துக்காட்டு

முன்பு 19ஆவது பிரிவில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. மிகுதியாயுள்ள வீழ்படிவாக்கி அயனியுடன் வீழ்படிவாக்கப்பட்ட சேர்மம் இணைந்து அணைவுப்பொருள்கள் உண்டாவதால், அதன் கரைதிறன் கூடிவிடுவது இவ்வகையைச் சாரும். எடுத்துக்காட்டாக, HgI_2ஐ வீழ்படிவாக்கும் பொழுது சிறு அளவு மிகுதியாக வீழ்படிவாக்கியைக் கலக்கும்பொழுதுகூட வீழ்படிவின் கரைதிறன் கூடுகிறது என்பதைப் பதின்மூன்றுவது படத்தில் பார்க்கலாம். இதன் காரணமாக, HgI_2-ஐ எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் பயன்படுத்த முடியாது. $BaSO_4$-ன் கரைதிறன், வீழ்படிவாக்கி மிகுதியாகவுள்ள சமயத்தில் எப்படிமாறுகிறது என்பதையும் ஒரு வரைகோடு மூலம் அப்படம் காட்டுகிறது. இங்கு அணைவுப் பொருள் எதுவும் உருவாவதில்லை.



படம் 13. வீழ்படிவுகளின் கரைதிறன்களின்மேல் மிகுதியாக வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்த்ததன் விளைவு

அயனிப்பெருக்க விதிப்படி, $BaSO_4$-ன் கரைதிறன் குறைகிறது. பலவேளைகளில், நடைமுறையில் பார்க்கும்பொழுது இக்கோடுகள் பதின்மூன்றுவது படத்தில் காட்டியிருக்கும் கீற்றுக்கோடு மாதிரியாகத்தான் இருக்கும். அனேகமாக எல்லா வீழ்படிவுகளுக்கும், வீழ்படிவாக்கி மிகுதியாயுள்ள பொழுது, கரைதிறன் முதலில் குறையும் (எளிதாக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்க விதியின்படி கணக்கிடப்பட்ட அளவுக்கும் குறைவாக இருப்பினும்). ஒரு குறை வெல்லையை அடைந்தபிறகு, அணைவுப் பொருள்கள் உண்டாதல், உப்பு விளைவு, மேலும் பல காரணங்கள் ஆகியவற்றால் மீண்டும் உயருகிறது[1]. 50% மிகுதியாக வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்க்கவேண்டுமென்னும் சோதனை வழி கண்ட விதி, இவ் வரைகோட்டின் போக்கை அடிப்படையாக வைத்துத் தான் உருவாகியிருக்கிறது. இருப்பினும், HgI_2ஐப் போன்ற எடுத்துக்காட்டு, இஃது எப்பொழுதும் பொருந்தாது எனக் காட்டுகிறது.

24. படிக உருவற்றதும். படிக உருவுள்ளதுமான வீழ்படிவுகள் (Amorphous and Crystalline Precipitates.)

பண்பறிபகுப் பாய்வுகளிலுங்கூடக் குறிப்பிட்ட கட்டுட்பாடுகளுடன் வீழ்படிவாக்க வேண்டுமென எச்சரிக்கையுடனிருக்க

1 NaCl கரைசலில் AgCl-ன் கரைதிறனைக் காட்டும் புள்ளி விவரங்கள் 19 ஆவது பிரிவில் கொடுக்கப்பட்டிருப்பதைப் பார்க்கவும்.

வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, மூன்றும் பிரிவு எதிர் அயனிகள் அமோனிய உப்புகளுடன் கூடிய அமோனிய சல்ஃபைடுடன் கூடி வீழ்படிவடைகின்றன. சல்ஃபைடுகளும் (ஹைட்ராக்சைடுகளும்) கூழ்மப் பொருளாக மாறுமலிருக்கும் பொருட்டு அவை சூடேற்றப்படுகின்றன. இவ்வாறே $K_2Cr_2O_7$ஐச் சேர்த்து, Ba^{++} அயனிகளை. Sr^{++}மற்றும் Ca^{++}அயனிகளுடன் கலந்த கலவையிலிருந்து பிரிக்கும்பொழுது, வீழ்படிவாதல் சூடேறிய கரைசலில் நடக்கிறது.மேலும் வீழ்படிவாக்கி சொட்டுச்சொட்டாக ஊற்றப்படுகிறது. அப்படிச் செய்யாவிடில், $BaCrO_4$ படிகங்கள் மிகச் சிறியனவாக உருவாகி, வடிதாளிலுள்ள சிறுதுளைகள் வழியாக வெளியேறிவிடும், படிக வடிவுள்ள $MgNH_4PO_4$வீழ்படிவு உண்டாவதற்கு வீழ்படிவாக்கியை மெதுவாகத்தான் சேர்க்கவேண்டும்.

அளவறி முறைகளில், பெரிதும் உகந்த கட்டுப்பாடுகளுடன் வீழ்படிவு செய்யவேண்டும் என்ற உண்மை மிகவும் முக்கியமென்பது மறுக்கக்கூடாதது. ஏனெனில், இங்கு வீழ்படிவாகும் பொருளில் சிறிது அளவு இழப்பு ஏற்படுவதையும் ஒத்துக் கொள்ளமுடியாது. ஆகவே, இப் பிரச்சினையைச் சற்று விரிவாக ஆராய்வோம்.

முதலாவதாக, வீழ்படிவு உருவாகும் வழிமுறையை ஆராய்வோம். வேதி வினைச்சமன்பாடுகள் காட்டுவதைப் போன்று அல்லாமல், மிகவும் சிக்கலானது என்பதற்குச் சந்தேகமில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, கீழேயுள்ள சமன்பாட்டில்,

$$Ba^{++} + SO_4^{--} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow$$

$BaSO_4$ வீழ்படிவு உருவாவதற்கு வேண்டுவனவெல்லாம், கரைசலில் Ba^{++} அயனிகளும் SO_4^{--} அயனிகளும் வேண்டுமென்பதாகும். ஆனல், உண்மை இதுவன்று. $BaSO_4$ படிக உருவில் வீழ்படிவாகிறது. படிகக்கூடை இரண்டு அயனிகளைக் கொண்டு கட்டிவிட முடியாது. ஆகவே இரண்டல்ல, ஆனல் பல அனியகள் ஒரே சமயத்தில் ஒன்றுகூடி, சரியான விகிதத்திலும், ஒழுங்கமைதியிலும் இருக்கவேண்டும். வீழ்படிவாக்கப்படும் அயனிகளில் பலவற்றைக் கொண்ட பெரிய படிகங்களாக முதலில் உருவானவை இருக்கமுடியாது என்பது உண்மைதான். முதலில் உருவானவை கூழ்மநிலைப் பொருள்களின் பண்புகளையுடைய முதல் நிலைத்துகள் அல்லது படிகக்கரு போன்ற மிக நுண்ணிய பொருள்களாகும் $(1-100m\mu)$[1]. அப்படிப்பட்ட சிறு துகள்கள் வீழ்படிவாவதில்லை. வீழ்படிவாவதற்கு இத் துகள்கள் உருவில்

[1] 1mμ என்பது (ஒரு மில்லிமைக்ரான்) 10^{-6}மி.மீ ஆகும்.

பெரியனவாக வளரவேண்டும். வீழ்படிவாக்கப்படும் சேர்மங்களின் பண்புகளைப் பொறுத்து, முதல்நிலைத் துகள்கள் உருவில் பெரியனவாக வளர இரண்டு வழிகள் உண்டு. ஒன்று அவற்றின் கரைதிறன், மற்றொன்று வீழ்படிவாக்கப்படும் கட்டுப்பாடு படிக வடிவற்ற அல்லது படிக வடிவுள்ள வீழ்படிவுகள் உருவாகலாம்.

படிக உருவிலான வீழ்படிவுகள் உருவாகும்பொழுது வீழ்படிவாக்கியின் ஒவ்வொரு பகுதியைச் சேர்க்கும் பொழுதும் அஃது உடனே படிகக் கருவை உருவாக்கி விடுவதில்லை. வீழ்படிவாக்கப்படும் பொருள் சிறிதுநேரம் கரைசலில் அதிதெவிட்டிய நிலையில் உள்ளது. வீழ்படிவாக்கியைச் சீராகச் சேர்க்கும் பொழுது, மிகத் தெவிட்டிய கரைசலிலிருந்து பிரிந்த பொருளில் பெரும் பகுதி முன்பே உருவாகியுள்ள படிகங்களின்மேல் படிகிறது. இவை உருவில் வளர்ந்து எண்ணிக்கையில் குறைந்த, பெரிய படிகங்களாகச் சீராக உருவாகிப் படிக வீழ்படிவாக மாறுகின்றன. பொருத்தமான வினைச்செயலிகளான அமிலங்களைச் சேர்ப்பது அல்லது சூடேற்றுவதற்கு வேண்டிய முயற்சிகளையெடுப்பது போன்ற நடவடிக்கைகள், வீழ்படிவின் கரைதிறன் மிகக் குறைவாயில்லாதபோது கையாளப்படவேண்டிய முறையாகும்.

படிகவடிவற்ற வீழ்படிவுகள் வேறொரு வகையில் உருவாகின்றன. இங்கு, வீழ்படிவாக்கியின் ஒவ்வொரு பகுதியைச் சேர்க்கும்பொழுதும், மிக அதிகமான எண்ணிக்கையில், நுண்ணிய படிகக் கருக்கள் கரைசலில் வெகுவேகமாக உருவாகின்றன. இவை வெளிப்பரப்பில் படிவதால் உருவில் பெரிதாக வளருவதில்லை. ஆனால், ஒன்றோடொன்று சேர்ந்து உருவில் பெரிய திரளாக மாறி, புவி ஈர்ப்பு விசையின் காரணமாகப் பாத்திரத்தின் அடியில் அமிழ்ந்து விடுகின்றன. வேறுவிதமாகச் சொன்னால், இங்கு முதலில் உருவான கூழ்மக் கரைசல் தோய்தல் அடைகிறது எனலாம். இவ் வகையில் உருவான படிக வடிவற்ற வீழ்படிவுகளுக்கு மொத்த வெளிப்பரப்பு மிக அதிகமாகும். ஆகையால் இவை, படிக வடிவிலான வீழ்படிவுகளைக் காட்டிலும் மிக அதிகமாக, பல தரப்பட்ட வேற்றுப் பொருள்களைக் கரைசலிலிருந்து புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன. இதற்கு மாறாக, தனித்தனிப் படிகக் கருத்திரக்கள் ஒன்றுக்கொன்றுள்ள பிணைப்பு மிகவும் வலிமையற்றதாகையால், திரள்கள் பிரிந்து மீண்டும் கூழ்மநிலைப் பொருட் கரைசலைக் கொடுக்கும்.

இவ் வகையான வீழ்படிவுகளைப் படிக உருவற்றவை எனக் கூறுவது முற்றிலும் உண்மையல்ல என்பது தெளிவாகிறது. அவற்றை நுண்ணோக்கிமூலமாக மட்டுமே படிக வடிவுடைய

தாகத் தெறிகிற பொருள் (Crypto Crystalline) எனக் கூறுவது மிகப் பொருத்தமாகும். ஏனெனில், இங்குப் படிகங்கள் இருக்கின்றன. ஆனால், மிகமிக நுண்ணிய பருமனுள்ளவையாகும். உண்மையில் படிக வடிவற்ற வீழ்படிவுகளில், படிகக் கூடுகள் உள்ளன என்பதைப் பல சமயங்களில் X கதிர் சோதனை வழியாகவும் சில சமயங்களில் நுண்ணோக்கி வழியாகவும் உறுதிப் படுத்தலாம்.

மிகக் குறைந்த கரைதிறனுள்ள பொருள்கள் வேகமாகப் படிக உருவற்ற வீழ்படிவுகளாக மாறுகின்றன. உலோகச் சல்ஃபைடுகள், ஹைட்ராக்சைடுகள், சிலிசிக் அமிலம் முதலியவை இப் பிரிவிலடங்கும். இவற்றின் கரைதிறன் மிகவும் குறைவாயிருப்பதால், குறைந்த அளவில் வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்க்கும்பொழுது கூட, கரைசலின் அயனி அடர்வுப் பெருக்கம் அயனிப் பெருக்கத்தைத் தாண்டிவிடுகிறது. ஆகையால், ஏராளமான படிகக் கருக்கள் வேகமாக உருவாவதற்கு வழியுண்டாகிறது. இதற்கு மாறாக, கரைதிறன் அதிகமாயுள்ள வீழ்படிவுகளுக்குக் கரைசலின் அயனி அடர்வுப் பெருக்கம், கரைதிறன் பெருக்கத்தை அவ்வளவு அதிகமாகத் தாண்டுவதில்லை. இச் சூழ்நிலையில் மிகத் தெவிட்டிய கரைசல் உண்டாகி, முன் குறிப்பிட்டதைப் போன்று படிகத் தன்மை பொருந்திய வீழ்படிவுகள் படிகின்றன.

உருவாகும் வீழ்படிவின் வகை, வீழ்படிவாகும் பொருளின் தனிப் பண்புகளைப் பொறுத்ததுமட்டுமல்லாமல், அவை வீழ்படிவாகும் சூழ்நிலைக் கட்டுப் பாடுகளையும் பொறுத்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, $BaSO_4$ வீழ்படிவு, நீர்த்த கரைசல்களில் படிக வடிவில் உருவாகிறது. இருந்தாலும், 30–60% சாராயம் கலந்த நீரில் வீழ்படிவு செய்வதால், இக் கலவை $BaSO_4$ -ன் கரைதிறனைக் குறைத்துவிடுவதால், கூழ்ம நிலைக்கரைசல் அல்லது படிக வடிவற்ற வீழ்படிவு உண்டாகிறது. இதற்கு மாறாக, E. ஆஸ்ட்ரோமாவ் என்னும் விஞ்ஞானி, சல்ஃபைடு வீழ்படிவுகளை பிரிடீன் உள்ள கலவையில் உருவாக்கி, அவற்றைப் படிக வடிவுள்ளனவாகத் தயார் செய்தார். எப் பொருளையும் படிக வடிவுள்ளதாகவோ, அல்லது படிக வடிவற்றதாகவோ தயார் செய்யலாமென்பதை இச் சோதனைகள் மெய்ப்பிக்கின்றன. இருப்பினும், இவ் வீழ்படிவுகளில் ஒரு வகையை வீழ்படிவாக்கப் படும் சூழ்நிலை மற்றும் கட்டுப்பாடுகள் பொதுவாக அளவறி பகுப்பாய்வு முறைகளில் ஒப்புக்கொள்ளக்கூடியனவல்ல. ஆகையால், உருவாக்கப்படும் சேர்மங்களின் தனிப்பட்ட பண்புகளைப் பொறுத்து, சில படிகவடிவுள்ளவையாகவும், சில படிகவடிவற்ற

வையாகவும் வீழ்படிவு செய்யப்படுகின்றன. வீழ்படிவைக் கழுவுதற்கும் வடிகட்டுவதற்கும் ஏற்ற முறையில் சூழ்நிலைகளை அமைத்துக் கொடுப்பதுதான் பகுப்பாய்வாளரின் வேலையாகும்.

படிகவடிவுள்ளதும் படிகவடிவற்றதுமான இரு வீழ்படிவுகள் உருவாகும் மிகப் பொருத்தமான சூழ்நிலைகள் ஒன்றுக்கொன்று வேறுபடுகின்றன. முதலில் படிகவடிவுள்ள வீழ்படிவுகள் உருவாகும் சூழ்நிலைகளை ஆராய்வோம்.[1]

25. படிகவடிவுள்ள வீழ்படிவுகள் உருவாதலுக்கு ஏற்ற சூழ்நிலைகள் (Conditions for Formation of Crystalline Precipitates)

முன்னே எடுத்துக் கூறியதுபோல பல படிக வடிவுள்ள வீழ்படிவுகள் ($BaCrO_4$, $BaSO_4$, CaC_2O_4 போன்றவை) சில வேளைகளில் உருவில் நுண்ணியனவாகி வடிதாளிலுள்ள துளைகள் வழியாகப் புகுந்து வெளியேறுவதால் வடிநீர் கலங்கலாகி விடுகிறது. அதே வடிதாளில் பல தடவை திரும்பத் திரும்ப வடிகட்டினாலும் இக் கலங்கலை நீக்க முடியாது. வடிதாள் வழியாக வீழ்படிவு வெளியாவதுதாலுண்டாகும் இழப்பைத் தடுப்பதற்கு, வீழ்படிவில் உருவில் பெரிய படிகங்கள் உருவாவதற்கு வேண்டிய சூழ்நிலைகளை உண்டாக்கவேண்டும்.

இப்படிச் செய்வது வேறுவகையிலும் சௌகரியமாயிருக்கும். அவ்வகையான வீழ்படிவு, சீக்கிரத்தில் அடியில்படியும் வடிதாளின் துளைகளை அடைத்துக்கொண்டு நிற்காது. மேலும் புறப்பரப்புக் குறைவாயிருப்பதால், உருவில் சிறிய படிகங்கள் படிகவடிவற்ற வீழ்படிவுகள் ஆகியவற்றைக் காட்டிலும் கரைசலிலுள்ள பலதரப்பட்ட பொருள்களை மிகக் குறைவாகப் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும்.

உருவிற் பெரியதும் படிகவடிவுள்ளதுமான வீழ்படிவுகளைப் படியவைக்கும் சூழ்நிலைகள் எவை?

படிக வடிவுள்ள வீழ்படிவுகள் உருவாதலைப்பற்றி 24ஆவது பிரிவில் காட்டிய அடிப்படையில் இக் கேள்விக்கு விடைகாண்பது. கடினமானதன்று. வீழ்படிவாக்கப்படும் பொருளால் கரைசல் மிகத் தெவிட்டிய நிலை அடைவதை எவ்வளவு முடியுமோ, அவ்வளவு குறைத்து வீழ்படிவாக்கலைச் செய்யவேண்டுமென்பது வெளிப்படை. அதாவது, அச் சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை அதிகமாகத் தாண்டாதபடி பார்த்துக்கொள்ளவேண்டும். கரைசல் அதிக அளவுக்கு, மிகத் தெவிட்டிய நிலையிலிருப்பின், ஏராளமான புதிய படிகக் கருக்கள் உண்டாவதற்கு உதவியாயிருக்கும்.

1 இம் முறையின் கொள்கையை முதன் முறையாக 18ஆவது நூற்றண்டின் இறுதியில் T. லோயிட்டஸ் என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார்.

உண்மையில் இவை வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெறுவதற்கு முன்னர், உருவில் பெரிதாக வளரமுடியாது. மாருக, கரைசல் குறைந்த அளவுக்கு மிகத் தெவிட்டிய நிலையிலிருக்கும்பொழுது வீழ்படிவு செய்தால், ஒவ்வொரு முறை வீழ்படிவாக்கியை ஊற்றும்பொழுதும் குறைந்த அளவு புதிய படிகக் கருக்கள் உண்டாகும். ஆனல், முதலில் உருவாகியிருக்கும் படிகக் கருக்களின் மேல் பரப்பில் அனேகமாக அவ்வளவு பொருளும் படியும். இதன் காரணமாக உருவில் பெரிய படிகவடிவுள்ள வீழ்படிவு உருவாகும்.

வீழ்படிவாதல் நடக்கும்பொழுது, கரைசலின் மிகத் தெவிட்டிய நிலையை முடிந்தவரை குறைத்து வைத்துக்கொள்வதற்குக் கீழ்க்கண்ட வழிகளைப் பின்பற்ற வேண்டியது அவசியம்.

1. சுமாராக நீர்த்த நிலையிலுள்ள கரைசலில், நீர்த்த நிலையிலுள்ள வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்த்து வீழ்படிவாதல் செய்யப்பட வேண்டும்.

2. வீழ்படிவாக்கியைச் சொட்டுச்சொட்டாகவும் மிகவும் மெதுவாகவும் சேர்க்கவேண்டும் (குறிப்பாக வீழ்படிவாக்கலைத் தொடங்கும் பொழுது).

3. வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்த்துக்கொண்டிருக்கும்பொழுது, ஓர் இடத்தில் மிகத்தெவிட்டிய நிலை உண்டாவதைத் தடுப்பதற்கு, ஒரு கண்ணுடித் தண்டினுல் கரைசலைத் தொடர்ச்சியாகத் துழாவ வேண்டும்.

படிகவடிவிலான வீழ்படிவுகளை உருவாக்குவதற்காக மட்டுமல்லாமல் வேறொரு காரணத்திற்காகவும், வீழ்படி வாக்கியை மெதுவாக ஊற்றவேண்டுமெனப் பின்னுல் விவரிக்கப்படும். அதாவது கூடியவரை வீழ்படிவுடன் வேற்றுப் பொருள்களான மாசுகளும் சேர்ந்து வீழ்படிவாவதைக் குறைப்பதற்கும் இம் முறை பயன்படுகிறது.

கரைசலின் மிகத்தெவிட்டிய அளவு, வீழ்படிவாகும் அயனிகளின் அடர்வைப் பொறுத்துமட்டுமன்றி, வீழ்படிவின் கரைதிறனையும் பொறுத்திருக்குமென நன்கு தெரிகிறது. குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில், கரைதிறன் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு மிகைபடுகிறதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு மிகத் தெவிட்டிய அளவு குறைவுபடும். படிக வடிவிலான வீழ்படிவுகள் உருவாவதற்குச் சோதனை செய்யும் பொழுது, வீழ்படிவின் கரைதிறனை உயர்த்துவது நன்மை பயக்கும்.

வீழ்படிவாதல் முடிந்த பின்னர், இப்படி உயர்த்தப்பட்ட கரைதிறனை, வீழ்படிவாக்கியை மிகுதியாகச் சேர்த்தோ அல்லது வேறு வழியிலோ மீண்டும் குறைக்கவேண்டும். இல்லாவிடின், வீழ்படிவாதல் அரைகுறையாயிருக்கும். ஆகவே, உருவிற் பெரிய படிக வடிவிலுள்ள வீழ்படிவுகள் உருவாகக் கீழ்க்கண்ட சூழ்நிலை இருக்கவேண்டும்,

(4) வெப்பநிலை கூடும்பொழுது அனேமாக எல்லா வீழ்படிவுகளின் கரைதிறன்களும் கூடுமாகையால், சூடான வீழ்படிவாக்கிக் கரைசல் சூடான கரைசலுடன் சேர்த்து வீழ்படிவு செய்யப்படவேண்டும்.

(5) வீழ்படிவின் கரைதிறனைக் கூட்டக்கூடிய பொருளைச் சேர்த்தல்; எடுத்துக்காட்டாக, $BaSO_4$ஐ வீழ்படிவு செய்யும் பொழுது HNO_3ஐச் சேர்ப்பது வழக்கம். ஏனெனில், நைட்ரிக் அமிலம் HSO_4^- அயனிகளை உண்டாக்கி $BaSO_4$ -ன் கரைதிறனைக் கூட்டுகிறது. வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெற்றவுடன், இப்படி உயர்த்தப்பட்ட கரைதிறனை வீழ்படிவாக்கியைச் சிறிது அதிகமாகச் சேர்ப்பதன்மூலம் குறைப்பது வழக்கம். இதே காரணத்திற்காகத்தான் Ca^{++} அயனிகள், CaC_2O_4. H_2Oஆக, நடுநிலைக் கரைசலில் வீழ்படிவு செய்யப்படாமல் அமிலக் கரைசலில் செய்யப்படுகின்றன. CaC_2O_4,. H_2O என்பது, ஓர் எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் அரிதிற் கரையும் உப்பாகையால், அதனுடைய கரைதிறன் நீரில் உள்ளதைவிட அமிலக் கரைசலில் பல மடங்கு அதிகமாகும். உருவில் கூடியவரை பெரிய படிகங்கள் உண்டாவதற்கு இச் சூழ்நிலை ஏற்றதாக அமைந்திருக்கிறது. ஆனல், அதே சமயத்தில் வீழ்படிவாதல் அரைகுறையாகத்தான் நடக்கிறது. வீழ்படிவாதல் முற்றுப் பெறும்பொழுது, NH_4OH கரைசலைச் சொட்டுச் சொட்டாகச் சேர்த்துக் கரைசலின் அமிலத்துவத்தை $pH \geqslant 3{\cdot}3$ ஆகக் குறைத்தால்தான் Ca^{++} அயனிகள் முழுவதும் வீழ்படிவாகுமென்பது வெளிப்படை. அமிலம் கொஞ்சம் கொஞ்சமாக;நடுநிலையடையும் பொழுது CaC_2O_4 -ன் கரைதிறன் குறைந்து, மேலும்மேலும் வீழ்படிவாகிறது. ஆயினும் அமோனியாவைச் சீராகச் சேர்த்தால், முன்பே உருவாகியுள்ள படிகங்களின்மேல் வீழ்படிவு படிந்து படிகங்கள் உருவில் பெரிதாக வளர்ந்து படியும்.

அறிமுறையில் கண்டபடி, நடைமுறையிலும் இவ்வகையாக வீழ்படிவு செய்யப்பட்ட CaC_2O_4. H_2O வடிகட்டுவதற்கு எளிதாயுள்ளது. ஆனல், நடுநிலைக் கரைசல், அல்லது காரக் கரைசலில்

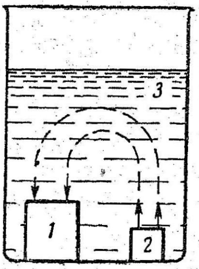
வீழ்படிவாக்கப்பட்டால், வடிதாளிலுள்ள துளைகள் வழியாக எளிதில் கடந்து சென்று விடுகிறது.

படிக வடிவ வீழ்படிவுகள் உருவாகும் பொழுது, அனேகமாக எல்லா வேலைகளிலும், மிகத்தெவிட்டிய கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவாவதற்கு அதிக நேரம் ஆகிறது. மேலே கூறிய அத்தனைக் கட்டுப்பாடுகளிருப்பினும், உருவிற் பெரிய படிகங்கள் வீழ்படிவாக வேண்டுமென்ற பகுப்பாய்வாளரின் விருப்பம் அரைகுறையாகத்தான் நிறைவேறுகிறது. ஏனெனில், உருவிற் சிறிய படிகங்களும்கூட வீழ்படிவாக்கி விடுவதால், அவை வடிதாள் துளைகளின் வழியே வெளியேறி விடுகின்றன. ஆகையால், பல வேளைகளில் வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்த்த பிறகு, வீழ்படிவைப் பல மணி நேரம் அப்படியே கரைசலில் விட்டு வைப்பது (வழக்கமாக இரவு முழுவதும்) வழக்கம். இப்படித் தனித்து விடப்பட்ட வீழ்படிவுகள் பழுக்கவைத்தல் அல்லது வயது முதிரவைத்தல் என்று சொல்லப்படும் நிலைகளில் இருப்பதால், இவற்றைத் தொடர்ந்து துகள்கள் உருவிற் பெரிதாகின்றன. இதற்குக் காரணம், ஒரு சூழ்நிலையில் மிகச் சிறிய படிகங்களின் கரைதிறன், பெரிய படிகங்களின் கரைதிறனைவிட அதிகமாயிருப்பதாகும். எடுத்துக்காட்டாக, மிகச்சிறிய $BaSO_4$ படிகங்களின் (விட்டத்தினளவு சுமார் 0·04μ) கரைதிறன், உருவிற் பெரிய படிகங்களின் கரைதிறனைவிட, அதே வெப்ப நிலையில் சுமார் 1000 மடங்கு அதிகமாயிருக்கிறது என்பது சோதனைமூலம் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது.[1] படிக வடிவம் குறையக்குறைய, கரைதிறன் மேலே மேலே உயருவது, மற்ற பொருள்களிலும் காணப்படுவது, வீழ்படிவுக் கரைசலைத் தொட்டுக் கொண்டிருக்கும் பரப்பளவைக் குறைக்க முற்படும் பரப்பு இழுவிசைதான் காரணமெனக் கற்பித்துக் கூறலாம். வீழ்படிவின் நுண்ணிய படிகங்களைக் கரைத்து அதைக் கொண்டு உருவிற் பெரிய படிகங்களை வளர விடுவதன் மூலமாகத்தான் இங்கு இதை அடையமுடியும். வீழ்படிவைப் பழுக்க வைக்கும் பொழுது நிகழும் திரும்பப் படிகமாக்கும் செயல் என்பது இதுதான். இது செயல்படும் முறை கீழே விவரிக்கப்படுகிறது. உருவிற் பெரிய படிகங்களின் கரை

1 வீழ்படிவின் துகளின் உருவளவு அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தையும் பாதிக்குமென இதனால் தெரிகிறது. ஒரு பொருளின் உருவில் பெரிய படிகவீழ்வின் (SP) கரைத்றன் பெருக்கம் அப் பொருளின் நுண்ணிய படிகங்களைக் கொண்ட வீழ்படிவின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட, அதே வெப்பநிலையில் எப்பொழுதும் குறைவாகும், கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் பொருளின் சிறப்புப் பண்புள்ள மாறிலி, மிகத்தெவிட்டிய கரைசலிலுள்ள அரிதிற்கரையும் மின்பகு பொருளின் உருவிற் பெரிய படிக வடிவிலுள்ள வீழ்படிவுகளைத் தொட்டு நிற்கும் அம்மின் பகு பொருளினுடைய அயனிகளின் கிளர்ச்சிகளின் பெருக்குத் தொகை எனக் கொள்ளப்படுகிறது. இந்த மாறிலிதான், மின்பகு பொருளின் SP என்னும் கரைதிறன் பெருக்கமாகும் (பிற்சேர்க்கை IIIஐப் பார்க்கவும்).

திறன் குறைவாயிருப்பதால், இப் படிகங்களைப் பொறுத்தவரை கரைசல் தெவிட்டிய நிலையிலுள்ளதாகும். உருவிற் சிறிய படிகங்களைப் பொறுத்தவரை தெவிட்டாத நிலையில் உள்ளமையால், அவை கட்டாயமாகக் கரையவேண்டும். இதன் காரணமாக, உருவிற் பெரிய படிகங்களைப் பொறுத்தவரை கரைசல் மிகத் தெவிட்டிய நிலையை அடைவதால் கரைந்திருக்கும் பொருள் இப் படிகங்களின்மேல் படிகிறது. இதன் விளைவாக, உருவிற் சிறிய படிகங்களைப் பொறுத்தவரை கரைசல் தெவிட்டாத நிலையை மீண்டும் அடைவதால், நுண்படிகங்கள் மேலும்மேலும் கரைகின்றன.

மேற்கூறிய எல்லா வழிமுறைகளும், சிறு படிகங்களிலிருந்து கரைந்து நிற்கும் பொருள் உருவிற்பெரிய படிகங்களுக்கு விரவுதலைத் தொடர்பு கொண்டிருப்பது 14ஆவது படத்தில் காட்டப் பட்டிருக்கிறது. ஆயினும், சாதாரண வெப்பநிலையில் விரவுதல் மெதுவாகத் தான் நடக்கும். வெப்பநிலையைக் கூட்டும்பொழுது விரவுதல் வேகமாக நடப்பதால், வீழ்படிவு பழுத்தலும் வேகமாக நடக்கிறது. கரைசலைக் கலக்கினாலும் இதே விளைவுதான் உண்டாகும். ஆகவே, வீழ்படிவைக் கொண்ட முகவையைச் சற்றுச் சூடான இடத்தில் வைத்து (எடுத்துக்காட்டாகக் கொதிநீர்த்தொட்டியில் வைத்து) அதிலுள்ள பொருளை அடிக்கடி கலக்கிக்கொண்டிருப்பது நலமெனத் தெரிகிறது.



படம் 14. படிக வீழ்படிவுகள் பழுக்கையில் உண்டாகும் மாற்றங்களைக் காட்டும் படம்.
(1) பெரிய படிகங்கள் (2) சிறிய படிகங்கள் (3) கரைசல்.

பழுத்த வீழ்படிவுகளை வடிகட்டுவது எளிது என்பது மட்டுமல்லாமல் அவை மாசற்றவையாகவும் உள்ளன. இதற்கு முக்கியமான காரணங்களாவன: 1. துகளின் உருவம் பெரியதாயிருப்பதால் பரப்புக் கவர்ச்சியடைதல் குறைகிறது. 2 திரும்பப் படிகமாக்கலால், அரைகுறையான படிகங்கள் அதிகமான நிலைப்புத்தன்மையுடைய அயனிகளின் உருவ அமைப்புள்ளதும், அதிக ஒழுங்குள்ளதுமான படிகங்களாக மாறும். கரைசலிலுள்ள வீழ்படிவுப் படிகத்திற்குள் சிக்கி நிற்கும் மாசுப்பொருட்களில் ஒரு பகுதி இதைத் தொடர்ந்து வெளியேறும்.

ஒரு சோதனையில், 2 கிராம் $BaSO_4$ வீழ்படிவு கரைசலிலிருந்து மாசுப்பொருளாகச் சோடியம் சல்பேட்டைச் சிக்க

வைக்கும் அளவு, அது பழுக்கும் காலம் கூடக்கூடக் குறைவதைக் கீழேயுள்ள பட்டியல் காட்டுகிறது.

வீழ்படிவிலுள்ள Na_2SO_4 மி.கி	22·6	19·0	17·4	14·0	10·4	8·2	7·6
பழுக்கும் நேரம்	15 நிமி	3·0 மணி	18 மணி	2 நாள்	48 நாள்	5 மாதம்	7 மாதம்

சில வேளைகளில் வீழ்படிவு பழுக்கும்பொழுது அதற்குள் சிக்கியிருக்கும் மாசுப் பொருள் வெளியாவதில்லையென்பதையும் சொல்ல வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, மாசுப் பொருள் வீழ்படிவுடன்கூடி ஒரு வேதிச் சேர்மம் உண்டாகுமானல் நேரம் அதிகமாகும் பொழுது வீழ்படிவிற்குள் சிக்கியிருக்கும் மாசுப் பொருளின் அளவு அதிகமானலும் ஆகலாம். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு சோதனையில், $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவு சிக்க வைத்துக் கொண்ட Zn^{++} அயனிகள், CO^{++} அயனிகள், Ni^{++} அயனிகள் ஆகியவற்றின் அளவு, நேரம் ஆக ஆக அதிகரிப்பது தெரிந்தது. ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடும் மேற்சொன்ன எதிர் அயனிகளும் சேரக்கூடிய வேதிச் சேர்மங்களை (ஃபெர்ரைட்டுகள்) உருவாக்குவதுதான் இதற்குக் காரணமாயிருக்கலாமெனச் சந்தேகிக்க இடமிருக்கிறது.

வீழ்படிவு பழுக்கும்பொழுது சில வேளைகளில் அத்துடன் கூட பலதரப்பட்ட மாசுப் பொருள்கள் முன்னதாக வீழ்படிவடைகின்றன. 27ஆவது பிரிவில் இதுபற்றி விவரமாகக் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

26. படிகவடிவற்ற வீழ்படிவுகள் உருவாவதற்குள்ள சூழ்நிலைகள் (Conditions for Formation of Amarphous Precipitates)

படிக வடிவற்ற வீழ் படிவுகளை உருவாக்கும்பொழுது, அவை முதலில் உண்டான கூழ்மக்கரைசலைத் துவைய வைத்தலால் உண்டாகும் வீழ்படிவு என்பதையும் அவற்றை மீண்டும் கரைத்துவிட முடியுமென்பதையும் முதலில் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். ஆகவே, கூழ்மக்கரைசல் எளிதில் துவையக்கூடிய சூழ்நிலைகளை உண்டாக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. கூழ்மக்கரைசலிலுள்ள துகள்கள் ஒன்றோடொன்று நெருங்குவதைத் தடுக்கக்கூடிய காரணங்களில் ஒன்று. இத் துகள்களின்மேல் ஒரே மாதிரியான குறியைக்கொண்ட நிலைமின் எதிர்ப்பு விசையைக் கொடுக்கும் மின்னூட்டங்களாகுமென நன்கு தெரியும். கரைசலிலிருந்து அயனிகளைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வதால் இம் மின்னூட்டங்கள் உண்டாகின்றன. எதிர்க்குறியைக் கொண்ட அயனிகளைப் பரப்புக்

கவர்ச்சி செய்ய வைப்பதன்மூலம் இம்மின்னூட்டத்தை நடுநிலைப் படுத்தலாம். ஆகவே, கூழ்மக் கரைசலைத் தோயவைக்க, ஒரு மின் பகுபொருளைச் சேர்ப்பது வழக்கம். இப் பொருளிலுள்ள மாறுபட்ட குறியைக் கொண்ட அயனிகள் கூழ்மப்பொருள் துகள்களின் மேல்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்டு, அவற்றின் மின்னூட்டங்களும் நடுநிலையாக்கப்பட்டு ஒன்றோடொன்று நெருங்கி வீழ்படிவடைந்துவிடுகின்றன. கூழ்மக் கரைசலிலுள்ள துகள்களின் குறிக்கு எதிரான குறியைக் கொண்ட அயனியின் இணைதிறன் குறையக்குறைய, மின்பகுபொருளின் தோயவைக்கும் அடர்வு (அதாவது கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் கூழ்மக் கரைசல் தோய்வதற்குத் தேவையான குறைந்த அளவு அடர்வு) வேகமாக அதிகரிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, எதிர்குறியைக் கொண்ட As_2S_3 கரைசலில் எதிர்அயனிகளைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வதன் மூலம் தோய்தல் உண்டாகிறது. Al^{+++}, Ba^{++}, K^{+} ஆகிய அயனிகளின் தோயவைக்கும் அடர்வு அளவுகள் 1 : 20 : 1000 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன.

கூழ்மப் பொருள்களுக்கு நிலைத்திருக்கும் தகுதியை ஊட்டும் மற்றொரு காரணி, அப் பொருளின் துகள்கள், கரைப்பான் அல்லது நீர் மூலக்கூறுகளால் சூழ்ந்திருப்பதாகும். அதாவது, கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்படுகின்றன. இதன் காரணமாக, கூழ்மப் பொருள் துகள்கள், கரைப்பான் மூலக்கூறுகளால் சூழப்படுவதால், இத் துகள்கள் ஒன்றோடொன்று நெருங்கிவந்து பெரிய திரளாக உருவாவதற்குத் தடை ஏற்படுகிறது. ஆகவே, கரைப்பான் மூலக்கூறுகளால் சூழப்படும் தன்மையை மிகுதியாகக் கொண்ட கூழ்மப் பொருள்களைத் தோயவைக்கும் முயற்சியில் கூழ்மப்பொருள் துகள்களின் மின்னூட்டத்தை நடுநிலை செய்தால் மட்டும் போதாது. சூழ்ந்திருக்கும் கரைப்பான் மூலக்கூறு அடுக்குகளையும் நீக்க வேண்டும். அதிகமான அடர்வு நிலையிலுள்ள மின்பகுபொருள்களைச் சேர்ப்பதன்மூலமும் இம் முடிவை அடையலாம். உயர்ந்த அடர்வு நிலையிலுள்ளபொழுது, சூழ்ந்திருக்கும் கரைப்பான் மூலக்கூறுகளில், மின்பகு பொருள்களின் அயனிகள் கரைந்து, அம் மூலக்கூறுகளை விலக்குவதோடல்லாமல், கூழ்மப் பொருள் துகள்களின் மின்னூட்டங்களையும் நடுநிலைப்படுத்துகின்றன. இச் செயல்கள் கூழ்மக் கரைசலைத் தோயவைக்கின்றன (இங்கு இதற்கு உப்பைக் கொண்டு வெளியேற்றல் எனப் பெயர்).

பல வேளைகளில், கரைசலின் வெப்ப நிலையை உயர்த்தினாலும் தோய்தல் எளிதாகிறது. இப்படி வெப்பநிலை உயரும்பொழுது,

அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சியாவதும் குறைவுபடுகிறது. அயனிகள், துகள்களுக்கு மின்னூட்டம் கொடுப்பதால், அவை நீக்கப்படும்பொழுது, சூழ்ந்திருக்கும் கரைப்பான் மூலக்கூறு அடுக்குகள் குலைவதற்கு வாய்ப்பு ஏற்படுகிறது.

ஒன்றுக்கொன்று எதிர்எதிராயுள்ள குறியைக் கொண்ட கூழ்மப் பொருள்கள் ஒருங்கிணைந்து நிற்கும். கரைசலிலும் தோய்தல் ஏற்படும் என்பதை நினைவிலிருத்தவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, எதிர்க் குறியையுடைய சிலிசிக் அமிலக் கரைசலுடன் நேர்க்குறியைக் கொண்ட ஜெலட்டின் கரைசலைச் சேர்த்தால் இம் முடிவு ஏற்படும். பல பொருள்களிலுள்ள SiO_2-ஐ வேகமாகக் கணக்கிடுவதற்கு இம் முறை பயன்படுகிறது.[1]

மேலே சொன்ன பல காரணங்களால், கூழ்மநிலைப் பொருள்கள் உண்டாவதைத் தடுப்பதற்கு, படிக வடிவற்ற வீழ்படிவுகளைக் கீழ்க்கண்டபடி அடைய வேண்டுமென்பது தெரிகிறது. (அ) சூடான கரைசலிலிருந்து (ஆ) தோயவைக்கும் பொருத்தமான மின்பகுபொருள் உள்ள கரைசலிலிருந்து பல வகையான அமோனிய உப்புகள், அல்லது அமிலங்கள் (இவை கரைசலில் இருப்பதால், வீழ்படிவின் கரைதிறன் பாதிக்கப்படாமலிருக்க வேண்டும்) இதற்குப் பயன்படுகின்றன.

படிகவடிவற்ற வீழ்படிவின் குணங்கள், குறிப்பாக அடர்த்தி, பரப்பளவு, வீழ்படியும் வேகம் ஆகியவை கரைசலின் அடர்வைப் பொறுத்திருக்கின்றன.

$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ போன்ற வீழ்படிவுகளை, நீர்த்த நிலையிலுள்ள கரைசல்களிலிருந்து உருவாக்கினால், அவை உருவிற் பெரியனவாகவும், அடர்த்தியற்றும், உள்ளன. அவை மிகத் தாமதமாக வீழ்படிவாகின்றன. அவற்றின் பரப்பளவு மிகவும் அதிகமாகையால், மாசுப் பொருட்களை அழுத்தமாகப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன. இதற்கு மாறாக, அடர்கரைசலில் வீழ்படிவடைய வைத்தால், அவற்றின் அடர்த்தி உயர்ந்தும், பரப்பளவு குறைந்தும், உள்ளமை எளிதில் வீழ்படிவாகின்றன. எளிதில் கழுவி மாசுப் பொருள்களைச் சுத்தம் செய்யலாம். ஆகவே, N. டானுயேவ் அவர்களின் பரிந்துரைப்படி, இவ் வகையான பொருள்களை வீழ்படிவு செய்யும் பொழுது அடர் கரை

1 கூழ்மக்கரைசல்களும் அவை தோய்தலும் என்னும் பொருள்பற்றி V. அலெக்ஸியேவ் அவர்கள் இயற்றிய 'பண்பறி பகுப்பு' பிரிவு-4 (கோஸகிமிஸ்டாட், 1960) மற்றும் அவர் எழுதிய பண்பறி சிற்றளவு பகுப்பாய்வு பிரிவு 44 (கோஸ்கிமிஸ்டாட், 1962) ஆக இரண்டிலும் மிக விரிவாகக் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

சலில்: வீழ்படிவாக்கி கரைந்த அடர் கரைசலே, வேகமாக ஊற்ற வேண்டும். வீழ்படிவின் மொத்தப் புறப்பரப்பளவு குறைந்து விட்டதால் பரப்புக் கவர்ச்சி குறைந்துவிட்டபோதிலும் பரப்புக் கவர்ச்சியாகும் அயனிகளின் அடர்வு கரைசலில் கூடுவதால், பரப்புக் கவர்ச்சி அதிகமாவதற்கும் வாய்ப்பிருப்பதைக் கணக்கி லெடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். பரப்புக் கவர்ச்சி அதிகமாவ தைத் தடுப்பதற்கு, வீழ்படிவாக்கல் முடிந்த உடனே பெருமளவு (சுமார் 100மி.லி) சுடுநீரை ஊற்றிக் கரைசலே நன்கு கலக்க வேண்டும். இப்படிச் செய்தால் பரப்புக் கவர்ச்சி சமநிலே குலேக்கப்பட்டு, வீழ்படிவின் புறப்பரப்பில் கவரப்பட்டுள்ள அயனிகளில் சில மீண்டும் கரைசலுக்குத் திரும்பி விடுகின்றன.

படிகவடிவுள்ள வீழ்படிவுகளேப் போலல்லாமல், படிக வடி வற்ற வீழ்படிவுகளே வீழ்படிவான பின்னர்த் தனித்து நிற்கவிடா மல், உடனே வடிதாளிற்கு மாற்றிக் கழுவவேண்டும்.

இவ் வேளேகளில், வீழ்படிவுகளே நீண்ட நேரம் கரைசலில் நிற்கும்படி விட்டுவைக்கக் கூடாது. வைத்தால் வீழ்படிவு மிகவும் அடர்த்தியாகிக் கழுவுவது கடினமாகிவிடும். மேலும், காரங்களேச் சேர்க்கும்பொழுது படிகவடிவற்ற வீழ்படிவுகள் உண்டாகின்றன. இவை கண்ணுடியுடன் விணேபுரிந்து, எளிதில் ஆவியாகாத (SiO_2 போன்ற) மாசுப்பொருள்களுடன் சேர்ந்துவிடுகின்றன.

ஆகவே, படிகவடிவுள்ள அல்லது படிகவடிவற்ற வீழ்படிவு கள் உருவாவதற்கு வேண்டிய மிகவும் சாதகமான சூழ்நிலேகள் முறையே ஒன்றுக்கொன்று எதிரெதிராக இருக்கின்றன.

27. சகவீழ்படிதல் (Co-precipitation)

பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது உருவாகும் வீழ்படிவுகள், தனித்துவிடப்பட்டால் கரைந்து நிற்கும் தன்மையையுடைய பலதரப்பட்ட மாசுப்பொருள்களேத் தங்களுடன் சுமந்து படி கின்றன எனத் திரும்பத்திரும்ப எடுத்துக் காட்டப்பட்டுள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, $BaCl_2$, $FeCl_3$ ஆகிய இரண்டு உப்புகளேயும் கொண்ட கரைசலில், சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால், $BaSO_4$ தான் வீழ்படிவாகுமென எதிர்பார்ப்போம். ஏனெனில் இத்துடன் கூட உருவாகும் $Fe_2(SO_4)_3$ உப்பு, நீரில் கரைந்து நிற்கும். ஆனல் நடைமுறையில் இவ் வுப்பும் அரைகுறையாக வீழ்படிவாகிறது. வீழ்படிவை வடிகட்டி, கழுவி, சுட்டபிறகு இதைப் பார்க்கலாம். எச்சமாக நிற்கும் பொருள் வெண்மை ($BaSO_4$ -ன் நிறம்)யாக இருப்பதில்லே. $Fe_2(SO_4)_3$-ஐச் சுடுவதால் உண்டாகும் Fe_2O_3 -ன் நிறமான சாம்பல் நிறத்தைக் கொண்டிருக்கும்.

$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3 \uparrow$$

கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் சூழ்நிலைகளில், வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்க்கும்பொழுது, பொதுவாக வீழ்படிவாகாத் தொடர்பற்ற பொருள்கள், வீழ்படிவுடன் சேர்ந்து படிதலுக்கு, சகவீழ்படிவாதல் எனப் பெயர்.

கரையும் தன்மையுள்ள பொருள்கள் சகவீழ்படிவாதலைக் கீழ்க்கண்ட சோதனை வழியாக விளக்கலாம்.

$BaCl_2$-உம், $KMnO_4$-உம் சேர்ந்தகலவையில், H_2SO_4-ஐ மிகுதியாகச் சீராகச் சேர்த்துக் கரைசலில் மிகுந்து நிற்கும் $KMnO_4$-ஐச் சோடியம் சல்ஃபைட்டால் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படுகிறது. இவ் வாக்ஸிஜனிறக்கவினை கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டப் படுகிறது.

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$$

கரைசல் நிறமற்றதாகிவிடும். ஆனால் வீழ்படிவு சிறிது ஊதா நிறமுள்ளதாயிருக்கும். $BaSO_4$-உடன் $KMnO_4$ சகவீழ்படிவாதலை இது காட்டுகிறது. வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்க்கும்பொழுது, கரை திறன் பெருக்கங்களைவிட அவற்றின் அடர்வுப் பெருக்கங்கள் அதிகரிப்பதால், வீழ்படிவாகும் மூலவீழ்படிவுடன் அதிற்கரையும் மாசுப்பொருள்களும் சாதாரண வேதிமுறையில் வீழ்படிவாவதைச் சகவீழ்படிவாதலிலிருந்து வேறுபடுத்திப் பார்க்கவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, Fe^{+++} அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலிலுள்ள Al^{+++} அயனிகளை NH_4OH-ஐச் சேர்த்து வீழ்படிவு செய்யும் பொழுது, $Al(OH)_3$ உடன் $Fe(OH)_3$-உம் வீழ்படிவாகத்தான் வேண்டும். ஏனெனில், அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட அடர்வுப்பெருக்கம் கூடிவிடுகிறது. இவ்விளைவை $Fe(OH)_3$, சகவீழ்படிவானதாகக் கொள்ளக்கூடாது. ஏனெனில், Al^{+++} அயனிகள் கரைசலில் இல்லாதபோதுங்கூட அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடைச் சேர்த்தால், அடர்வுப்பெருக்கம், கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட உயரும் பொழுது, $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவாகத் தான் செய்யும். இருந்தபோதிலும்கூட மூலப்பொருள் இல்லாத போது வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்ப்பதன் காரணமாக வீழ்படிவாகாத சில அரிதிற்கரையும் பொருள்கள், மூலப்பொருள் வீழ்படிவாகும்பொழுது உடன் வீழ்படிவானால் இதையும் சகவீழ்படிதல் எனச் சில வேளைகளில் பேசப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, கரைசலில் இவ்வகையான தொடர்பற்ற அயனிகளின் அடர்வு மிகக் குறைவாயிருப்பினும், அல்லது இயல்பாக வீழ்படி

வாவதைக் குறுக்கிடும் அயனிகள் கரைசலில் இருப்பினும் இம் முடிவு ஏற்படும்.

ஆகவே, $RaSO_4$-ன் கரைதிறன் மிகக் குறைவாயிருந்தபோதிலும்கூட, H_2SO_4-ஐச் சேர்க்கும்பொழுது $BaSO_3$ உடன் இச் சேர்மம் வீழ்படிவடைவதை, சகவீழ்படிவாதல் என்றுதான் கொள்ள வேண்டும். ஏனெனில் கரைசலில் Ra^{++} அயனிகள் மிகக் குறைவாயிருப்பதால், Ba^{++} அயனிகள் இல்லாதபோது, சல்ஃபூரிக் அமிலம் Ra^{++} அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்வதில்லை. மிகுதியாக NH_4OH-ஐச் சேர்ப்பதால், $Fe(OH)_3$ உடன்கூட அரைகுறையாக வீழ்படிவாகும். $Ni(OH)_2$ மற்றும் $CO(OH)_2$ ஆகியவற்றையும் சகவீழ்படிவாகத்தான் கருதவேண்டும். ஏனெனில், இந்த ஹைட்ராக்சைடுகள் இரண்டும், அமோனியாவில் கரைந்து, $[CO(NH_3)_6],^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ போன்ற அணைவு அயனிகளாக நிற்க வேண்டியவையாகும்

பகுப்பாய்வு வேதியியலில் சகவீழ்படிதல் என்பது மிகவும் முக்கியமான செயலாகும். அடிப்படையில் பார்த்தால், எடையறி ஆய்வுகளில் சகவீழ்படிதல் என்பது தவறு ஏற்படுவதற்கு ஒரு முக்கியமான காரணமாகும். ஏனெனில், சகவீழ்படிவான ஒரு பொருளைத் தன்னுள்ளடக்கியுள்ள வீழ்படிவை ஒரு சுத்தமான பொருளாகக் கொள்ள முடியாது. அதற்குச் சந்தேகமற வரையறுத்த வாய்பாடும் கிடையாது. இவ் வாய்பாடு தெரிந்தால் தான் கணக்கிடவேண்டிய தனிமத்தின் அளவைச் சரியாகக் கணக்கிடமுடியும். ஆகவே, மாசுப் பொருள்களும், வீழ்படிவாக்கியும் கூடச் சகவீழ்படிவாதலைத் தடுப்பதற்கு எடையறி பகுப்பாய்வில் ஈடுபட்டிருப்பவர்கள் அடிக்கடி முயற்சிசெய்யவேண்டும்.

இருந்தபோதிலும் சகவீழ்படிவாதல் என்பது, பகுப்பாய்விற்கு உதவும் வகையிலும் செயல்படுகிறது. பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது குறிப்பிட்ட பொருளின் அடர்வு கரைசலில் மிகக் குறைவாயிருப்பதால், வழக்கமான முறையில் வீழ்படிவுசெய்ய முடியாமற் போவதும் உண்டு. இவ்வகையான நுண்கூறுகளைப் (அதாவது மிகக் குறைவான அடர்வுநிலையிலுள்ள சேர்மங்களை) பொருத்தமான உடன்கொண்டு செல்லும் பொருள்களோடு சகவீழ்படிவாதல் செய்தல் ஏற்றதாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, நீர்ப்பகுப்பாய்வில், காரீய அளவைக் காணுதல் முக்கியமான செயலாகும். ஆயினும் நீரில் Pb^{++} அயனிகளின் அடர்வு மிகக் குறைவாயிருப்பதால், மிக அரிதிற் கரையும் PbS-ன் அயனிப் பெருக்கத்தைவிட அதிகமாக அடர்வுப் பெருக்

கத்தை உயர்த்துவது இயலாது. வீழ்படிவாதற்கு முன்னர், Pb^{++} அயனியின் அடர்வைப் பெரிதும் உயர்த்தவேண்டும். 10 லிட்டர் நீரைச் சுமார் 100 மி.லி. அளவுக்குக் காய்ச்சுவதன்மூலம் இதை அடையலாம். ஆயினும், இப்படிச் செய்வதற்கு அதிக நேரமாவதுடன் செலவும் அதிகமாகும். பின்னல் செய்யவிருக்கும் பகுப்பாய்வுகளைப் பாதிக்கும் வகையில், கரைசலிலுள்ள மற்ற பொருள்களின் அடர்வுகளும் உயரும்.

பொருத்தமான உடன் கொண்டு செல்லும் பொருள்களுடன் சகவீழ்படிவு செய்தால், நுண்கூறுகளின் அடர்வை எளிதாகவும் துரிதமாகவும் உயர்த்தலாம். இங்கு உடன் கொண்டுசெல்லும் பொருள் $CaCO_3$ வீழ்படிவாகும். நீரில் Na_2CO_3 கரைசலைச் சேர்ப்பதால், இஃது உண்டாகிறது. அனேகமாக, நீரிலுள்ள அவ்வளவு Pb^{++} அயனிகளும் $CaCO_3$ உடன் வீழ்படிவடைகின்றன. சிறிதளவுள்ள வீழ்படிவை வடிகட்டியெடுத்து, மிகக் குறைவான HCl அல்லது CH_3COOH-ல் கரைத்து, கிடைக்கும் கரைசலில், Pb^{++} அயனியின் அடர்வு, தொடக்கத்திலெடுத்துக்கொண்ட நீரிலுள்ள Pb^{++} அயனியினடர்வைக் காட்டிலும் ஆயிரம் அல்லது பத்தாயிரம் மடங்கு அதிகமிருக்கும். இக் கரைசலில், காரீயத்தின் அளவைக் காண்பது எளிது.

நுண்கூறுகளை உடன்கொண்டு செல்லும் பொருள்களோடு சகவீழ்படிவாக்குதல் அடிக்கடி பயன்படுத்தப்படுகிறது. அருதனிம வேதியியலில் இது குறிப்பாகப் பயன்படுகிறது.

சகவீழ்படிவாதல் வேறு பல வழிகளிலும் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, வினைகளின் உணர்வு நுட்பம், அல்லது தேர்திறன் ஆகியவற்றை உயர்த்தவும் வீழ்படிவாகும் சூழ்நிலைகளைத் திருத்தி அமைக்கவும் பகுப்பாய்வுகளில் குறுக்கிடும் பொருள்களை விலக்கவும் இம்முறை பயன்படுகிறது.

சகவீழ்படிவாதலின் செய்முறைச் சிறப்பின் காரணமாகச் சென்ற நூருண்டுகளாக (பத்தொன்பதாவது நூற்றுண்டின் மத்தியிலிருந்து) அதைப்பற்றிய சோதனைகள் நடந்துகொண்டே இருக்கின்றன, கதிரியக்கத் தனிமங்களின் மிக நுட்பமான வேதியியல் முறைகளைச் சகவீழ்படிவாதல் முறைகளை ஆராயும் சோதனைகளில் பயன்படுத்திய பின்னர்த்தான், முக்கியமான முடிவுகளை இத் துறையில் காண முடிந்தது. இத் தனிமங்களின் வேதியியல் ஆராய்ச்சிக்குச் சகவீழ்படிவாதல் முறை மிகவும் தேவைப்படுகிறது. கதிரியக்கத் தனிமங்களின் அடர்வுகள் பொதுவாக மிகக் குறைவாயிருப்பதால், அனேகமாக எப்பொழுதும் அவை பொருத்தமான உடன் கொண்டு செல்லும் பொருள்

களுடன் சகவீழ்படிவாதல்முறையில்தான் பிரித்தெடுக்கப்படு கின்றன.

பலவகையான சகவீழ்படிவாதல்முறைகள் உள்ளன என்று செய்முறை ஆராய்ச்சியில் தெரிகிறது. பகுப்பாய்வு வேதியியலைப் பொறுத்தவரை அவற்றை இரண்டு பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம். சகவீழ்படிவு செய்யப்பட்ட சேர்மம், புறப்பரப்பிலிருப்பது ஒன்று; அதனுள்ளடங்கி இருப்பது மற்றொன்று. ஆகவே புறப்பரப்புக் கவர்ச்சிக்கும், உட்கவர்தலுக்கும் வேறுபாடு காணப்படுகிறது.

புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி (Surface Adsorption) : இரு நிலைமைகளின் பொது முகத்தில், அயனிகள், அல்லது பிற பொருள்களின் அடர்வு மாற்றங்களை விவரிக்கும் தொடருக்குப், புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி என்று பெயர். எடுத்துக்காட்டாக, திடநிலைமை (வீழ்படிவு) கரைசல் பொதுமுகம், திடநிலைமை வாயுபொதுமுகம் முதலியவை கரைந்திருக்கும் பொருள், அல்லது வாயு, திடப் பொருளின் வெளிப்புறத்தில் அடர்வுற்றிருக்கும், இத் திடப் பொருளுக்குப் பெயர் புறப்பரப்புக் கவர்பொருள் என்பதாகும். கரைசலில் கரைந்து நிற்கும் பொருள்களைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்தல் என்னும் வினையை T. லோவிட்ஸ் என்னும் விஞ்ஞானி 19ஆம் நூற்றாண்டின் இறுதியில் கண்டுபிடித்தார். பகுப்பாய்வு வேதியியலில் இவ்வினை மிகவும் முக்கியமானதாகும்.

பரப்புக் கவர்ச்சியாதலுக்குக் கீழ்க்கண்ட விளக்கம் தரப்படுகிறது. திடப்பொருளின் வெளிப்புறத்திலமைந்திருக்கும் அயனிகள், அல்லது மூலக்கூறுகளுக்கும், உட்புறத்திலமைந்திருக்கும் துகள்களுக்கும் சூழ்நிலைகளில் வேறுபாடு உண்டு. உட்புறமுள்ள துகள்கள் அண்மையிலுள்ளவற்றுடன் நாலாப் பக்கமும் பிணைந்திருப்பதால், ஒன்றுக்கொன்று செயல்படும் விசைகள் சரிக்குச்சரியாகிவிடுகின்றன. ஆனால் வெளிப்புற அடுக்கிலுள்ள துகள்களுக்கு, பொருளின் உட்புறமாக நோக்கிச் செயல்படும் விசைகளும், வெளிப்புறத் தளத்தில் செயல்படும் விசைகளும் மட்டும் சரிக்குச் சரியாகி விடுகின்றன. ஆகையால், வெளிப் புறத்தில் ஒரு புறச்சார்பற்ற விசைபுலம் உருவாகிறதாகையால், துகள்கள் கரைந்து நிற்கும் அயனிகளையும், மூலக்கூறுகளையும் அல்லது வாயுக்களையும் தங்கள் வயம் ஈர்க்கின்றன.

பரப்புக் கவர்ச்சி என்பது முன்னும் பின்னும் நிகழும் செயலாகும். ஏனெனில், இதைத் தொடர்ந்து. எதிர்வினையான விடுவிப்பு (adsorption) நடக்கும். அதாவது புறப்பரப்பில் கவரப்பட்டுள்ள அயனிகளும் மூலக்கூறுகளும் மீண்டும் கரைசலுக்கு

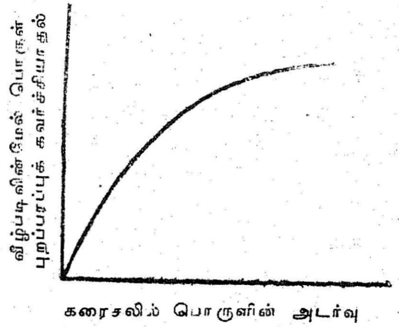
வருதல் ஆகும். ஒரே சமயத்தில் ஒன்றுக்கொன்று எதிர் எதிராகச் செயல்படும் இவ்விரு வினைகளும் இயக்கச் சமநிலையிலுள்ளன. இங்கு இதற்குப் பெயர் பரப்புக் கவர்ச்சிச் சமநிலையாகும்.

பரப்புக் கவர்ச்சிச் சமநிலை இயங்குமிடம் பல காரணிகளைப் பொறுத்திருக்கிறது. கீழ்க்கண்டவற்றை விவரமாகப் பார்ப்போம்.

கவரப்படும் பரப்பின் விளைவு (Effect of the Adsorbent Area): கவரும் பொருளின் வெளிப்பரப்பில், அயனிகள் அல்லது பொருள்கள் கவரப்படுவதால், ஒரு பொருளின் கவரும் அளவு, அப் பொருளின் மொத்த வெளிப்பரப்பளவுடன் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். பகுப்பாய்வு செய்கையில், படிகவடிவற்ற வீழ்படிவுகளைக் கொண்டு சோதனையிடும்பொழுது, பரப்புக் கவர்ச்சியாதல் என்பது, முக்கியமான செயலாகும். ஏனெனில், இவ் வகையான வீழ்படிவுகள் ஏராளமான சிறுசிறு மூலத்துகள்களாலான திரள்களாகையால், அவற்றின் புறப்பரப்பளவு மிக அதிகமாயிருக்கும் (24 ஆம் பிரிவு).

இதற்கு மாறாக, படிக வடிவுள்ளதும். குறிப்பாக உருவிற் பெரிய படிக வடிவுள்ளதுமான வீழ்படிவுகள், குறைந்த புறப்பரப்பளவுள்ளவை யாகையால், பிறவகையான சகவீழ்படிவாதலை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்பொழுது பரப்புக் கவர்தல் மிகமிகக் குறைவாகும்.

அடர்வின் விளைவு (Effect of Concentration): கரைசலில் அயனிகள் அல்லது பிற பொருள்களின் அடர்வு உயரும்பொழுது அவை பரப்புக் கவர்ச்சியாகும் அளவும் உயரும். இருப்பினும் உயரும் அளவு அடர்வுடன் நேர் விகித சமமாயில்லாமல் சற்றுக் குறைவாக இருக்கும்.



படம் 15. ஒரு பொருளின் அடர்வைப் பொருத்துப் பரப்புக் கவர்ச்சியில் உண்டாகும் மாற்றங்கள்.

வெப்ப நிலையின் விளைவு (Effect of Temperature): பரப்புக் கவர்ச்சி எனப்படுவது, ஒரு வெப்பம் உமிழும் வினையாதலால், வெப்பநிலைக் குறைவு இதற்குச் சாதகமாயிருக்கும். வெப்பநிலை உயர்வு, மீண்டும் வெளிவரும் வினையான

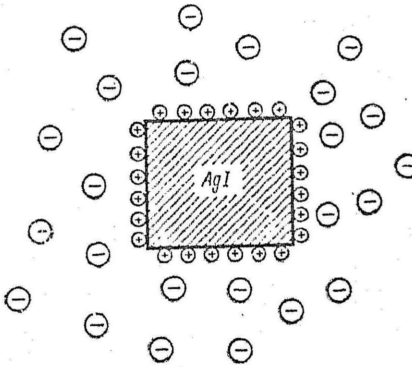
விடுவிப்பு வினைக்குச் சாதகமாயிருக்கும் ஆகையால், பரப்புக் கவர்ச்சியான பொருள்கள் வெளியேறும்.

புறப்பரப்பில் கவரப்பட்ட அயனிகளின் விளைவு (Effect of the Nature of the Adsorbed Ions): *பரப்புக் கவர்ச்சியாதல் மிகை தேர்திறன் பண்புடையது. குறிப்பிட்ட கவரும் பொருள், ஒரே சூழ்நிலையிலுள்ள அயனிகளில் குறிப்பிட்டவற்றை மட்டும் கவர்ந்துகொண்டு பிற அயனிகளை விட்டுவிடுகிறது. கீழ்க்கண்ட விதி இதற்குப் பொருந்தும்.* **அயனிப் படிகக் கூடுகளையுடைய கவரும் பொருள்கள், படிகக்கூட்டிலுள்ள எதிர்க் குறியுடைய அயனிகளுடன்கூடி அரிதிற் கரையும் அல்லது குறைவாகப் பிரியும் தன்மையுடைய சேர்மங்களைக் கொடுக்கும் அயனிகளை விரும்பிக் கவரும். குறிப்பாக இவ் வயனிகள் வீழ்படிவின் பொது அயனிகள் ஆகும்.** *எடுத்துக்காட்டாக,* $BaSO_4$ *வீழ்படிவானது அதற்குப் பொதுவான* Ba^{++} *அயனிகள் அல்லது* SO_4^{--} *அயனிகள் ஆகியவற்றில் எவை கரைசலில் மிகையாக இருக்கின்றனவோ அவற்றை விரும்பிக்கவரும். பிற அயனிகளில்* NO_3 *அயனிகள்* Cl^- *அயனிகளைவிட அதிகமாகக் கவரப்படுகின்றன. ஏனெனில்,* $Ba(NO_3)_2$ *சேர்மம்* $BaCl_2$ *ஐவிடக் குறைவான கரைதிறனுள்ளதாகும். இதேபோன்று.* AgI *வீழ்படிவு,* Ag^+ *அயனிகளையும்,* I^- *அயனிகளையும் விரும்பிக் கவரும்*

வீழ்படிவால் கவரப்பட்ட அயனிகள், தங்களின் மின்னூட்டத்தை அவ்வீழ்படிவின் துகள்களுக்கு ஊட்டுகின்றன. ஆகையால், ஒவ்வொரு துகளும் எதிர்க் குறியுடைய அயனிகளைத் தன்பால் ஈர்க்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, AgI *வீழ்படிவு* $AgNO_3$ *கரைசலைத் தொட்டுக்கொண்டிருந்தால். வீழ்படிவுத் துகள்கள்* Ag^+ *அயனிகளைக் கவர்வதால், நேர் குறியுடையன வாயிருக்கும். ஆகையால், எதிர்க்குறியுடைய* NO_3 *அயனிகளை ஈர்க்கும். வேறு விதமாகச் சொன்னால்,* AgI *வீழ்படிவு,* $AgNO_3$ *ஆல் சூழப்பட்டு, மாசு படிந்த பொருளாகிவிடுகிறது. எதிராக,* AgI *வீழ்படிவு* KI *கரைசலைத் தொட்டுக்கொண்டிருந்தால்* I^- *அயனிகளைக் கவர்ந்திருப்பதன் காரணமாக அவ்வீழ்படிவின் துகள்கள் எதிர்க்குறியுடையனவாயிருக்கும். ஆகையால்,* K^+ *அயனிகளைத் தன்பால் ஈர்க்கும்.*

இங்குக் கொடுத்திருக்கும் விளக்கத்தின்படி பார்த்தால் முதற்படி, துணைப்படி ஆக இரண்டுவகையான பரப்புக் கவர்ச்சியுள்ளனவெனத் தெரிகிறது.

முதற்படிப் பரப்புக் கவர்ச்சியில், வீழ்படிவிலுள்ளதைப் போன்ற அயனிகள் அல்லது படிகத்தில் அவற்றை இடப் பெயர்ச்சி செய்யக்கூடிய அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்படு கின்றன. இங்கு வீழ்படிவுத் துகள்களின் புறத்தில் தனித்த அடுக் காகக் கவரப்பட்ட அயனிகள், அவற்றிற்கு நேர்மின்னேட்டம் அல்லது எதிர்மின்னேட்டம் ஊட்டிவிடுகின்றன. இதன் காரண மாகத் துகள்கள் அவற்றிற்கு எதிரான குறியுள்ள அயனிகளைத் துணைப் படியாகப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன. இப்படித் துணைப்படியாகப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்படும் அயனிகள், துகள் களுக்கு அருகில் கரைசலில் விரவிய அடுக்கு (diffuse layer) என்னும் பெயர் கொண்டு நிற்கின்றன (படம் 16). பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட அயனிகளின் மின்னூட்டம் கூடும்பொழுதும், மேலும் கவரப்பட்டுள்ள சேர்மத் தின் கரைதிறன் குறையும் பொழுதும் துணைப்படிக் கவர்ச்சி வெகுவாக அதி கரிக்கிறது.



படம் 16. AgI வீழ்படிவுப் படிகங்களின் மேல் Ag^+ மற்றும் NO_3^- அயனிகள் பரப்புக் கவரப்படுதல்

வீழ்படிவாக்கும் சூழ்நிலை களின் விளைவுகள் (Effect of Percipitation Conditions): சோதனைகள் நடக்கும் சூழ் நிலைகள், பரப்பில் கவரு வதைப் பெரிதும் பாதிக் கின்றன. எடுத்துக்காட் டாக, வினைபடும் கரைசல்களின் அடர்வுகள் குறிப்பானவை யாகும். 26ஆவது பிரிவில் காட்டியபடி $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ போன்ற படிகவடிவற்ற வீழ்படிவுகளை, அடர்வுற்ற கரைசல்களி லிருந்து உருவாக்குவது எளிது. ஏனெனில், குறைந்த பரப் புள்ளதும், மிகக் குறைந்த அளவு பிற அயனிகளைக் கவரக்கூடி யதும் அழுத்தமானதுமான வீழ்படிவுகள் இங்கு உருவாகின்றன. இதற்கு மாறாக, படிக வடிவுள்ளவற்றை நீர்த்த கரைசலில் உருவாக்கவேண்டும். ஏனெனில், சம எடையுள்ள சிறு படிகங் களின் பரப்பளவைக் காட்டிலும் குறைந்த பரப்பளவுள்ள பெரிய படிகங்கள் இங்கு உருவாகின்றன.

படிகவடிவுள்ள வீழ்படிவுகளை, வயதாகும்படி விடுவதால், படிகங்கள் உருவிற் பெரிதாவதாலும், திரும்பப் படிகமாக்கல்

முறையில் ஒழுங்கானவையாகக் கிடைப்பதாலும் வயதாகும்படி விடும் முறையானது கவரப்பட்டுள்ள மாசுப் பொருள்களை ஓர் அளவுக்காவது வீழ்படிவிலிருந்து நீக்கிவிடும். உண்மையில் இப்படித்தான் நடக்கிறது (எடுத்துக்காட்டாக, 25ஆவது பிரிவில் காட்டிய பட்டியல்படி $BaSO_4$ வீழ்படிவை, வயதாக விடும்பொழுது Na_2SO_4 ஐப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும் அளவு).

முன்னர் விவரித்தபடி, வீழ்படிவின் புறத்தில் கவரப்பட்ட பொருள்கள் அல்லது அயனிகள் கரைசலிலுள்ள அதே பொருள்கள் அல்லது அயனிகளுடன் இயக்கச் சமநிலையிலிருக்கின்றன. வீழ்படிவைக் கழுவும்பொழுது, அதனுட்புகுந்து அமைந்திருக்கும் கரைசலைச் சீராகச் சுத்தமான நீர் விலக்கிவிடுவதால், பரப்புக் கவர்ச்சிச் சமநிலை குலைந்துவிடுகிறது. ஆகையால், புறத்தில் கவரப்பட்டுள்ள பொருள்கள் அல்லது அயனிகள் கரைசலுக்குச் சென்று விடுகின்றன. வேறுவகையிற் சொன்னால் புறத்தில் கவரப்பட்ட அயனிகளைக் கழுவி நீக்கிவிடலாம்.

உட்கவர்தல் (Occlusion): புறப்பரப்புக் கவர்தலில், மாசுப் பொருள்கள் வீழ்படிவின் வெளிப்புறத்தில் கவரப்படுகின்றன. ஆனால், இங்கு மாசுப் பொருள்கள் உட்புறத்தில் கவரப்படுகின்றன. ஆகவே, உட்கவரப்பட்ட மாசுப் பொருள்களை வீழ்படிவைக் கழுவுதல் வழியாக விலக்கமுடியாது. வீழ்படிவு முழுவதையும் கரைத்துக் கரைசலாக்கவேண்டும். பல காரணங்களால் உட்கவர்தல் நேரலாம். (1) படிகமாக்கும்பொழுது மாசுள்ள கழிவுத் திரவம் சிறிது உட்கவரப்படுவது (இயந்திர நுட்பம் சார்ந்த உட்கவர்தல்),(2) படிகமாகும்பொழுது உட்கவர்தல் (பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்கவர்தல் அல்லது உட்புறப் பரப்புக் கவர்ச்சி), (3) கலவைப் படிகங்கள் உருவாதல் (ஒத்தவடிவுடைமையால் உட்கவர்தல்), (4) சகவீழ்படிவான மாசுப்பொருள்களுடன் மூல வீழ்படிவு சேர்ந்து வேதியியல் சேர்மங்கள் உருவாதல் (வேதியியல் சார்ந்த உட்கவர்தல்).

இயந்திர நுட்பம் சார்ந்த உட்கவர்தல் (Mechanical Occlusion): நடைமுறையில் உருவாகும் படிகங்கள் எப்பொழுதும் குறிக்கோள் நிலையில் அமைவதில்லை. அதாவது ஒழுங்கான படிகக் கூடுகளுடன் அமைவதில்லை. சிறு விரிசல்களும் குழிகளும் உள்ளனவாகையால், அவற்றிற்குள் கழிவுத் திரவம் தங்கிநிற்கும். மிகச் சிறிய படிகங்கள் திரளாகக் கூடுவதால், கழிவுத் திரவத்தை உள்ளடக்கிவிடுகின்றன. எவ்வளவுக்கெவ்வளவு வேகமாகப் படிகமாக்கல் நடக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அதிகமான

மாசுப் பொருள்கள் உள்ளடக்கப்படுகின்றன. ஏனெனில், வேகமாகப் படிகங்கள் உருவாகும்பொழுது, ஒழுங்கான படிகக் கூடுகளை உருவாக்குவதற்கு, அயனிகளுக்கு நேரம் போதாது. இவ்வகையான சகவீழ்படிவாதலுக்கு, இயந்திர நுட்பம் சார்ந்த உட்கவர்தல் எனப் பெயர்.

பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்கவர்தல் (Adsorptive Occlusion) : வேதியியல் பகுப்பாய்வுகளில், வீழ்படிவை அப்படியே கரைசலில் போட்டுவிடுவதில்லை. ஆனால், வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்க்கும் பொழுது அஃது உருவாக்கப்படுகிறது. முதலில் மிகச்சிறிய படிகக் கருக்கள் உருவாகின்றன. இவை சீராக வளர்கின்றன. பொருள் அடுக்கடுக்காக வந்து படிவதால், அவற்றின் வெளிப்பரப்புத் தொடர்ந்து புதுப்பிக்கப்படுகிறது. இவ்வகையில் புதுப்பிக்கப் பட்ட படிகப் புறப்பரப்புத் தொடர்ந்து கரைசலிலுள்ள மாசுகளைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும். படிகம் வளரவளர, வீழ்படிவின் படிகக் கூட்டை உருவாக்கும் அயனிகள் இம் மாசுகளைச் சீராக வெளியேற்றும். இருப்பினும் இப்படி வெளியேற்றப்படுவது அரைகுறையாகத்தான் நடப்பது வழக்கம். வீழ்படிவாக்கல் சூழ் நிலைகளைப் பொறுத்து, முதலில் துகள்களின்மேல் படிந்திருந்த மாசுப் பொருள்களில் ஒரு பகுதி, புதிதாகப் படியும் பொருளின் அடுக்குகளினால் கரைசலிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது. முதலில் பரப்பில் கவரப்பட்ட பொருள் பிறகு வளரும் படிகங்களுக்குள் சிக்கிவிடுவதற்குப் பெயர் பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்கவர்தல் ஆகும்[1]. உட்புறப் பரப்புக் கவர்ச்சி என்பது, பரப்புக் கவர்ச்சி விதிகளைப் பின்பற்றுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, உட்புறக் கவர்தல் மேல் மாசுப் பொருள்களின் அடர்வால் விளையும் விளைவைக் காட்டும் வரைகோடு, பரப்புக் கவர்ச்சியைக் காட்டும் வரை கோட்டைப் போன்று உள்ளது (படம் 15). பரப்புக் கவர்ச்சியில் உள்ளதைப் போலவே இங்கும் உருவான சேர்மங் களின் கரைதிறன் மேலும் அவற்றின் பிரிகை வீதம் ஆகியவை இவ்வகையான உட்புறக் கவர்தலை மிகவும் பாதிக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, $BaSO_4$ வீழ்படிவு, Cl^- அயனிகளைவிட, NO_3^-

1 இவ் வகையாக, சகவீழ்படிதலைச் சில எழுத்தாளர்கள் உட்புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி என வழங்குகிறார்கள். இருப்பினும் இப் பிரிவில் குறிப்பிட்டபடி, பரப்புக் கவர்ச்சி என்பது, புறப்பரப்பில் நடக்கும் ஓர் இயல் நிகழ்ச்சியாகும். இங்கு மாசுப் பொருள்களும் புறப்பரப்பில் படிகின்றன. ஆனால், இது படிகமாகும்பொழுது நடப்பதால், படிகங்கள் முழுமையாக உருவாவதில்லை. பரப்பில் கவரப்பட்டுள்ள மாசுப் பொருள்களுக்குமேல புதிதாக, வீழ்படிவாகும் பொருள் அடுக்கடுக்காகப் படிகிறது. அதாவது மாசுப்பொருள்கள் உள்ளடக்கப்படுகின்றன; அல்லது படிகத்தில் உட்கவரப்படுகின்றன. இக் காரணத்தினால், இவ் வகையான சகவீழ் படிவாதலைப் பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்கவர்தல் (adsorptive occlusion) எனச் சொல்வதுதான் பொருத்தமானதாகும்.

அயனிகளை அழுத்தமாகப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும். ஏனெனில், $Ba(NO_3)_2$ -ன் கரைதிறன் $BaCl_2$ -னுடையதைக் காட்டிலும் குறைவு.

பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்புறக் கவர்தலில் கரைசல்களை எந்த வரிசையில் சேர்க்கவேண்டுமென்பது மிக முக்கியமாகும். $BaCl_2$ கரைசலில், H_2SO_4 கரைசலைச் சொட்டுச்சொட்டாகச் சேர்த்து $BaSO_4$ வீழ்படிவை உருவாக்குவதாக வைத்துக்கொள்வோம். அப்படியானால், Ba^{++} அயனிகளை மிகுதியாகக் கொண்ட ஊடகத்தில் வீழ்படிவுப் படிகங்கள் வளரும். இவ் வயனிகளை வீழ்படிவுப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வதால், அதிலுள்ள படிகங்கள் நேர் மின்னூட்டம் பெறுகின்றன. இக் காரணத்தால் Cl^- அயனிகள் எதிரான அயனிகளாகின்றன. மேலும்மேலும் வீழ்படிவாக்கியை ஊற்றும்பொழுது எதிரான அயனிகளை, SO_4^{--} அயனிகள் இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன. இவ்வயனிகள் வீழ்படிவிற்கும் பொதுவான அயனிகளாகையால், வெகு எளிதில் புறப்பரப்பில் கவரப்படுகின்றன. இருப்பினும், இந்த இடப் பெயர்ச்சி அரைகுறையாக நடப்பதால் வீழ்படிவு சில Cl^- அயனிகளையும் உட்கவருகிறது. வேறுவகையில் சொன்னால், சுத்தமான $BaSO_4$ வீழ்படிவை நாம் அடையவில்லை. ஆனால், நிலையற்ற கலவையாகச் சிறிது $BaCl_2$ உடன் அடைவோம். Br^-, I^-, NO_3^- போன்ற நேர் அயனிகள் கரைசலில் இருப்பின், Cl^- அயனிகளுக்குப் பதிலாக இவை உட்புறம் கவரப்படும். அந்தந்த நேர் அயனியின் பேரிய உப்பின் கரைதிறன் குறைவுக்கேற்ப இவை மிகையாக உட்புறம் கவரப்படும். இதற்கு மாறாக, இச் சூழ்நிலைகளில் $BaSO_4$ வீழ்படிவாகும்பொழுது கரைசலிலுள்ள பிற எதிர் அயனிகளை அதிகமாக உட்புறம் கவருவதில்லை.

வீழ்படிவாக்கப்படும் வரிசையை மாற்றினால் நிலைமை மாறிவிடுகிறது. அதாவது H_2SO_4 கரைசலுடன் $BaCl_2$ கரைசலைச் சொட்டுச் சொட்டாகச் சேர்த்தால் SO_4^{--} அயனிகளை மிகுதியாகக் கொண்ட ஊடகத்தில் $BaSO_4$ வீழ்படிவுப் படிகங்கள் வளர்கின்றன. படிகங்கள் நேர் அயனிகளைக் கவரக்கவர, அவை எதிர் மின்னூட்டப்படுகின்றனவாகையால், மாறான அயனிகளான (இங்கு H^+ அயனிகள்) எதிர் அயனிகளை ஈர்க்கின்றன. அதாவது, உட்புறக் கவர்தலால், வீழ்படிவு H_2SO_4 அல்லது Na_2SO_4, K_2SO_4 போன்ற பிற சல்பேட்டுகள் சேர்ந்த ஒரு கூட்டுக்கலவையாகப் (கரைசலில் பிற எதிர்அயனிகள் இருப்பின்) படியும்.

மேலே விவரிக்கப்பட்ட காரணங்களால், பிற எதிர் அயனிகள் உட்புறம் கவரப்படுவதைக் குறைப்பதற்கு, வீழ்படிவின் படிகங்கள் அதன் எதிர் அயனிகளை மிகையாகக் கொண்ட ஊடகத்தில் வளர விட்டு வீழ்படிவாதல் செய்யப்படவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. மாறாக, உட்புறம் கவரப்படும் பிற நேர் அயனிகளை மிகக் குறைவாகக் கொண்ட வீழ்படிவை அடைய வேண்டுமானால், வீழ்படிவு செய்யப் படும் சேர்மத்தின் நேர் அயனிகளை மிகுதியாகக் கொண்ட ஊடகத்தில் வீழ்படிவு செய்யவேண்டும்.

கரைசலைக் கலக்கும் வரிசை எந்த அளவுக்கு உட்புறக் கவரலைப் பாதிக்கிறது என்பதைக் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டில் காணலாம். ஒரு சோதனையில் $BaCl_2$ கரைசலுடன் H_2SO_4 கரைசல் சீராகச் சேர்க்கப்பட்டது. 1·6% குளோரைடைக் கொண்ட வீழ்படிவு கிடைத்தது. கரைசலைச் சேர்க்கும் வரிசையை மாற்றும் பொழுது, அதே சூழ்நிலைகளில், 0·13% குளோரைடுதான் வீழ்படிவில் இருந்தது.[1] அதாவது முன்பு இருந்ததில் சுமார் பன்னிரண்டில் ஒரு பாகம்தான் இருந்தது. இவ் வரிசையில் கரைசல்களைக் கலப்பதால், நேர்அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்புறக் கவர்தல் ஆவது குறைகிறது. இதனால், எதிர் அயனிகள் உட்புறப் பரப்புக் கவர்ச்சியாவதற்கு வேண்டிய சாதகமான சூழ்நிலைகளை உருவாக்குகிறோம்.

இங்குக் காட்டிய காரணிகளுடன்கூட, வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்க்கும் வேகமும்கூடப் பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்புறக் கவர் தலைப் பாதிக்கிறது. வீழ்படிவாக்கியை ஒரே தடவையில் அவ்வள வையும் சேர்த்தால், வீழ்படிவு செய்யும் அயனிகளை மிகுதியாகக் கொண்ட ஊடகத்தில், வீழ்படிவுப் படிகங்கள் வளருகின்றன. வேறுவிதமாகச் சொன்னால், கரைசல்களைச் சேர்க்கும் வரிசையை மாற்றும்பொழுது ஏற்பட்ட சூழ்நிலைகளைப் போன்றவை இப் பொழுது, உருவாகி இருக்கின்றன. இருப்பினும், இப்படி மறைமுகமாகப் பாதிக்கப்படுவதோடுகூட, வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்க்கும் வேகம், பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்புறக் கவர்தலை நேரிடையாகப் பாதிக்கும். வீழ்படிவாக்கியை மெதுவாக ஊற்றினால் துல்லியமான வீழ்படிவுகள் கிடைக்குமென நமக்குத் தெரியும். மெதுவாக வீழ்படிவாக்கும்பொழுது புறப் பரப்பளவில் சிறிய, ஆனால் உருவிற் பெரிய படிகங்கள் உருவாவது ஓர் அளவுக்குக் காரணமாயிருக்கலாம். இருப்பினும் படிகவடி வுடைய வீழ்படிவுகள் உருவாவதற்கு, ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்

[1] A. பாப்கோ, மற்றும் I பையட்னிட்ஸ்கி எழுதிய 'அளவறி பகுப்பு' (கோஸ்கி மிஸ்டாட், 1956) பக்கம் 79 ஐப் பார்க்கவும்.

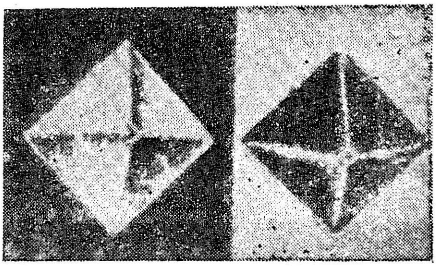
பொழுது பரப்புக் கவர்ச்சியின் பங்கு குறைவாயிருப்பது தெரிகிறது. பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்கவர் தலைக் குறைக்க, படிகங்களை மெதுவாக வளரவிடுவது பெருமளவுக்கு உதவியா யிருக்கலாம். ஏனெனில், அச் சூழ்நிலைகளில் படிகங்களில் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட மாசுப் பொருள்களை வீழ்படிவின் அயனி களைக் கொண்டு இடப்பெயர்ச்சி செய்வது எளிதாகும்.

பரப்புக் கவர்ச்சி சார்ந்த உட்கவர்தல் நிகழும் வழிவகைகளை மேலே விவரிக்கும்பொழுது, சகவீழ்படிவாதலின் முக்கியமான பண்புக்கு விளக்கம் கிடைக்கிறது. அதாவது, அநேகமாக எல்லா வேளைகளிலும், வீழ்படிவு உருவாகும் சமயத்தில்தான் சகவீழ் படிவாதல் நடக்கிறது என்பதாகும்.

கலவைப் படிகங்கள் உருவாதல் (ஒத்த வடிவமைப்புச் சகவீழ் படிவாதல் (Formation of mixed Crystals (Isomorphous Coprecipitation) : சகவீழ்படிவாதல் முறைகளை ஆராயும்பொழுது, வீழ்படிவுடன், சகவீழ்படிவாகும் மாசுப் பொருள்களின் ஒத்த வடிவமைப்பும் முக்கியமாகக் கவனிக்கப்படவேண்டிய ஒன்றாகு மெனத் தெரிகிறது. பொருள்கள், பொதுவான ஒரு படிகக் கூட்டில் படிக உருப் பெறமுடியுமானால், அப் பொருள்கள் ஒத்த வடிவமைப் புடையவை எனக் கூறுவது வழக்கம். இம் முறையில் கலவைப் படிகங்களும் உருவாகின்றன.

ஒத்தவடிவமைப்புடைய பொருள்களுக்குப் பலவகையான படிகாரங்கள் நல்ல எடுத்துக்காட்டுகளாகும். நிறமற்ற $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ ஐயும், அழுத்தமான ஊதா நிறமுள்ள $KCr(SO_4)_2 . 12H_2O$ ஐயும் நீரிற் கரைத்து, ஒன்றாகச் சேர்த்துக் கிடைத்த கலவையைப் படிகமாகும்படி விட்டால் பொட்டாஷ் படிகாரம், குரோம் படிகாரம் ஆகிய இரண்டையும் கொண்ட கலவைப் படிகங்கள் உருவாகின்றன. குரோம் படிகாரத்தின் அளவு கரைசலில் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமாயிருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு கலவைப் படிகங்களில் ஊதாநிறம் அழுத்த மாயிருக்கும். கலவையில் இரு படிகாரங்களின் அடர்வுகளையும் மாற்றியமைப்பதன்மூலம், ஒரு பக்கத்தில் சுத்தமான $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ ஐயும், மறுபக்கத்தில் சுத்தமான $KCr(SO_4)_2\ 12H_2O$ ஐயும் கொண்ட தொடர்ச்சியான படிக வரிசையை அடைய முடியும்.

ஒத்த வடிவுடைய பொருள்கள் ஒரே மாதிரியான வாய்பாடு களைக் கொண்டவை. இப் பொருள்கள் அநேகமாக ஒரே உருவ மைப்புடன் படிகமாவது வழக்கம் (படம் 17). இக் காரணத்தால்



படம் 17. பொட்டாஷ் படிகாரப் படிகமும், குரோம் படிகாரப் படிகமும்

ஒத்தவடிவமைப்பு என்றும் தொடர் உருவாயிற்று. இதற்கு 'ஒரே மாதிரியான உருவமைப்பைக் கொண்டவை' என்று பொருள்.

ஒத்த வடிவமைப்புத் தத்துவமாவது, சம கோ-ஆர்டினேஷன் எண்களையும், ஒத்த ஆரங்களையுமுடைய அயனிகள், படிகம் நிலை குலையாத வகையில் ஒன்றையொன்று இடப் பெயர்ச்சி செய்யமுடியு மென்பதாகும். எடுத்துக்காட்டாக, Ra^{++}அயனியின் ஆரமும் (1.52 Å)[1] Ba^{++} அயனியின் ஆரமும் (1.43 Å) அயனிகளுடன் படிக அமைப்பில் இடம்பெறுகின்றன. அதாவது ரேடியம் சல்ஃபேட்டு, பேரியம் சல்ஃபேட்டுடன் ஒத்தவடிவமைப்புச் சார்ந்த வீழ்படிவாகச் செயல்படுகிறது.

Ca^{++}அயனிகளை, Ba^{++} அயனிகளுடன் ஒப்பிடும்பொழுது அவை மாறுபடுகின்றன. Ca^{++} அயனியின் ஆரம் (1.06Å). இது Ra^{++} அயனியினுடையதைவிடக் குறைவு. ஆக்வே, Ra^{++} அயனியும், Ca^{++} அயனியும் ஒரே படிகக்கூட்டின் அமைப்பில் வீற்றிருக்க முடியாது. அதாவது ஒன்றையொன்று ஒத்தவடிவமைப்பு இடப் பெயர்ச்சி செய்யமுடியாது. ஆகையால், $RaSO_4$ -ன் கரைதிறன் குறைவாயிருந்தபோதிலும், Ra^{++} அயனிகள் $CaSO_4$ உடன் சக வீழ்படிவாவதில்லை.

முதலில் V. G. குலோப்பின் (1924) என்பவரும், பிறகு O. ஹான், (1926) என்பவரும் சகவீழ்படிவாதலில், ஒத்த வடிவ மைப்பின் முக்கியத்துவத்தை எடுத்துக் காட்டினார்கள். ஒத்தவடி வமைப்புள்ள $KMnO_4$, $BaSO_4$ ஆகியவை சகவீழ்படிவடைவதைக் காட்டும் சோதனை, முன்னர் விவரித்தபடி, ஒத்தவடிவமைப்புச் சார்ந்த சகவீழ்படிதலுக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்[2].

1 Å. என்பது, ஆங்ஸ்ட்ராம் அலகு, 10^{-8} செ. மீ.

2 இங்கு ஒரு தனிச்சிறப்புக் கொண்ட ஒத்த வடிவமைப்பு வகையைக் காண்கிறோம். வழக்கமாக, வீழ்படிவில் ஒருவகை அயனியை மற்றொருவகை அயனி இடப்பெயர்ச்சி செய்யும். ஆனால், இங்கு ஒரு ஜோடி அயனிகளை (Ba^{++}, SO_4^{--}) மற்றொரு ஜோடி அயனிகள் K^+, MnO_4^-) இடப் பெயர்ச்சி செய்கின்றன. இரு ஜோடியின் உருவ அளவுகளும் ஒத்திருக்கின்றன.

கரைசலிலுள்ள வீழ்படிவாக்கப்படும் அயனிகள் மாசுப் பொருள்கள் ஆகியவற்றின் அடர்வுகளின் விகிதத்தைப்பொறுத்துக் கலவைப்படிகங்கள் உருவாகும்பொழுது சகவீழ்படிவடையும். மாசுப்பொருளின் அளவு அமையும். V. G. குலோப்பினும் அவரது சகாக்களும், O. ஹானும் அவரது சகாக்களும் ஆராய்ச்சி செய்து ஒத்தவடிவமைப்பு வீழ்படிதலுக்கான அளவறி முறை விதிகளை நிலைநாட்டினார்கள். இவ் விதிகள் சோதனை செய்யும் சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்திருக்குமென நிரூபிக்கப்பட்டன.

எடுத்துக்காட்டாக, திரும்பப் படிகமாதலைத் துரிதப் படுத்தும் வகையில், நீண்டநேரம் கலக்கி, ஒரு மிகத் தெவிட்டிய கரைசலிலிருந்து துகள்களை வீழ்படிவாக்கினால் வீழ்படிவிலுள்ள Ra^{++} அயனிகள், Ba^{++} அயனிகள் ஆகியவற்றின் அளவு விகிதம் கரைசலில் அவற்றின் அடர்வுகளுக்கு விகித சமமாயிருப்பின், முடிவாக ஒரு சமநிலையை அடைந்துவிடுகிறது.

பங்கீட்டு விதி என்று சொல்லப்படும் இவ் விதியைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$\frac{x}{y} = D\,\frac{a-x}{b-y}$$

அல்லது

$$\frac{x}{a-x} = D\,\frac{y}{b-y} \qquad \dots \qquad (1)$$

இங்கு xஉம், yஉம் வீழ்படிவிலுள்ள ரேடியம், பேரியம் ஆகியவற்றின் அளவுகள்.

aஉம், bஉம், கரைசலின் தொடக்கத்திலுள்ள அடர்வுகள். D என்பது ஒரு மாறிலி. பங்கீட்டுக் குணகம் என்று பெயர். $D>1$ ஆனால், சகவீழ்படிவடையும் அயனி கரைசலிலிருந்து, வீழ் படிவுக்கு மாறும். மேலும், கலவைப் படிகங்களில், கரைசலில் இருப்பதைவிட இவ்வயனி அதிக அளவில் இருக்கும். சகவீழ்படி வாகும் பொருளின் கரைதிறன், மூல வீழ்படிவின் கரைதிறனை விடக் குறைவாயிருப்பின் இம் முடிவுதான் உண்டாகிறது. இங்குக் கொடுத்திருக்கும் எடுத்துக்காட்டில் ரேடியம் சல்ஃபேட்டினுடையதைவிடக் குறைவு. ஆகவே, $D>1$ ஆகிறது. வீழ்படிவில் ரேடியம் அளவு கூடுகிறது.

இங்குக் கொடுத்திருக்கும் ஒத்த வடிவமைப்புள்ள சகவீழ் படிவுகளின் எடுத்துக்காட்டில் உருவாகியுள்ள கலவைப் படிகங் களில், சகவீழ்படிவான மாசுப் பொருள் (Ra^{++}) சீராக விரவி

நிற்கிறது. ஆயினும், வீழ்படிவு செய்யப்படும் பிற சூழ்நிலைகளில் விரவி நிற்பது சீராக இருக்காது. எடுத்துக்காட்டாக, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ மற்றும் ரேடிய உப்பு ஆகியவை கரைந்த மிகத்தெவிட்டிய கரைசலைக் காய்ச்சுவதன்மூலம், மிக மிக மெதுவாகத் திரும்பப் படிகமாக்கினால், வீழ்படிவாகும்பொழுது கரைசலுக்கும் வீழ் படிவுக்கும் சமநிலை உண்டாவதற்குத் தேவையான நேரம் கிடைக்கிறது. Ba^{++} அயனிகளைவிட அதிகமாகக் கரைசலி லிருந்து வெளியேறுந் தன்மை Ra^{++} அயனிகளுக்குண்டா கையால், படிகங்கள் உருவாக உருவாக, கரைசலில் Ra^{++} அயனி களின் அளவு தொடர்ந்து குறைந்துகொண்டு வருகிறது. ரேடிய அளவை அதிகமாகக் கொண்ட கரைசலிலிருந்து படிந்த படிகங் களின் உட்புற அடுக்குகளில் உள்ள ரேடிய அளவு பிறகு படிந்த அடுக்குகளிலிருப்பதைவிட அதிகமாய்த்தானிருக்குமென்பது தெளி வாகிறது. இவற்றிற்குள்ள அளவறி தொடர்புகளும் வெவ் வேறானவை. 1ஆவது சமன்பாட்டிற்குப் பதிலாகக் கீழ்க்கண்ட மடக்கை வாய்பாடு இங்கு நன்கு பொருந்தும்.

$$\ln\frac{x}{(a-x)} = \lambda \ln \frac{y}{(b-y)} \quad \ldots \quad (2)$$

இங்கு x, a, b ஆகியவை, 1ஆவது சமன்பாட்டில் குறிப்பிட்ட அளவைகளையே குறிக்கின்றன. λ என்பது மாறிலி. இங்கு உள்ளதைப் போன்று $\lambda > 1$ ஆனால், சகவீழ்படிவடையும் அயனியின் அளவு, வீழ்படிவுப் படிகங்களில் அதிகமாகும். சோதனை செய்யும் சூழ்நிலைகளில் சிறிது வேறுபடினும் மிகவும் நுட்ப உணர் வுள்ள பெரும் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இதற்கு மாறாக, ஒத்த வடிவமைப்புள்ள சகவீழ்படிவுகள் இம் மாதிரியான சூழ்நிலை வேறுபாடுகளால் அதிகமாகப் பாதிக்கப்படுவதில்லை. இவ் வழி யைக் கொண்டு, இவ்விரண்டு வகையான சகவீழ்படிவாக்கல் முறைகளையும் வேறுபடுத்திப் பார்க்கலாம்.

வேதியியல் சேர்மங்கள் உருவாதல் (Formation of Chemical Compounds): வேதிப்பொருள்கள் உருவாகும்பொழுது பலவகை யான மாசுப் பொருள்களும் உட்கவரப்பட முடியும். எடுத்துக் காட்டாக, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைக் கொண்டு Pb^{++} மற்றும் Hg^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது Cl^-, Br^-, I^- போன்ற நேர்அயனிகளும் சகவீழ்படிவடைகின்றன. $[HgCl]^+$, $[PbI]^+$ போன்ற பல இணைவு அயனிகள் உண்டாவதுதான் இதற்குக் காரணம். இதனால், $[HgCl]_2S$, (வெண்மை), $[PbI]_2S$ (சிவப்புக் கலந்த சாம்பல்நிறம்) போன்ற அணைவுச் சேர்மங்கள் வீழ்படிவாகலாம். சகவீழ்படிவாதலால் விளையும் விளைவுகள்

எல்லாம் புதிய வேதியியல் சேர்மங்கள் உருவாவதால்தான் என முன்னர்க் கூறப்பட்டது. இருப்பினும், விரிவான சோதனைகள் மூலம் இவ் வகையான விளக்கங்கள் தவறானவை என முடிவு கட்டப்பட்டுள்ளது.

சகவீழ்படிவாதலோடுகூட, வீழ்படிவாதலுக்குப்பின் விளைவையும் ஒரு பகுப்பாய்வாளர் சமாளிக்கவேண்டும். வீழ்படிவைக் கரைசலைத் தொட்டு நிற்கும்படி விட்டுவைத்தால், கரைசலிலிருந்து மாசுப் பொருள் வீழ்படிவின்மேல் சீராகப் படியும். எடுத்துக்காட்டாக, அமில ஊடகத்தில், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைக் கொண்டு மூன்றாவது, நான்காவது தொகுதிகளிலுள்ள எதிர் அயனிகளைப் பிரிக்க முற்படும்பொழுது, முதன்முதலில் உருவான வீழ்படிவில் ஸிங்க் சல்ஃபைடு கொஞ்சமும் இருப்பதில்லை. இருப்பினும், வீழ்படிவாக்கிய பின்னர் சிறிது காலம் தாழ்த்தி வடிகட்டினால், வீழ்படிவின் பின்விளைவாகச் சிறிது ZnS படிந்துவிடுகிறது. கரைசலிலுள்ள சல்ஃபைடு அயனிகளை, நான்காம் தொகுதி சல்ஃபைடு வீழ்படிவு புறப்பரப்பில் கவர்வதால், ZnS வீழ்படிவு பின்விளைவாகப் படிகிறது. ஆகையால், சல்ஃபைடு அயனியின் அடர்வுக் கரைசலைவிட, வீழ்படிவின் புறப்பரப்பில் அதிகரிக்கிறது.

வீழ்படிவாதலின் வேகம் வினைபடும் அயனிகளின் அடர்வைப் பொறுத்ததாகையால், மிகத் தெவிட்டிய கரைசலில் வீழ்படிவு செய்யப்பட்ட சல்ஃபைடுகளின்மேல் ZnS எளிதில் படிவதைக்கண்டு ஆச்சரியப்படவேண்டியதில்லை.

இதைப் போன்றே, Mg^{++} அயனிகளைக் கொண்ட கழிவுத் திரவத்தில், கால்ஸியம் ஆக்ஸலேட்டு வீழ்படிவை விட்டு வைத்தால், MgC_2O_4 பின் விளைவாக வீழ்படிவடைகிறது. CaC_2O_4 வீழ்படிவுத் துகள்களின்மேல் $C_2O_4^{--}$ அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சியாகி இருப்பதுதான் இதற்குக் காரணம்.

படிகவடிவுள்ள வீழ்படிவுகளைப் பழுக்கவிடுவது எப்பொழுதும் நன்மை பயக்குமெனச் சொல்லமுடியாது. ஏனெனில், இதைத் தொடர்ந்து பின் விளைவாக மாசுப் பொருள்கள் வீழ்படிவின்மேல் படியலாம்.

28. சகவீழ்படிதலைக் குறைத்தல் (Decrease of Coprecipitation)

வீழ்படிவு (நிறுக்கப்படும் பொருள்) மாசுப் பொருள்களுடன் சேர்ந்திருந்தால், அதன் இயைபைக் குறிப்பிட்ட வேதியியல் வாய்பாட்டால் காட்டமுடியாது. ஆகையால், அதிலுள்ள குறிப்பிட்ட

தனிமத்தின் அளவைக் கணக்கிடமுடியாது. ஆகையால், எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் சகவீழ்படிவாதல் என்பது மிகவும் மோசமான பிழையாகும். பகுப்பாய்வாளர் அதன் அளவைக் குறைப்பதற்கு வேண்டிய எல்லா முயற்சிகளையும் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும்.

முதலாவதாக, பொருத்தமான பகுப்பாய்வு முறைகளைத் தேர்ந்தெடுப்பதன்மூலம், சகவீழ்படிவாதலைக் குறைக்கலாம். குறிப்பிட்ட மாசுப்பொருளை (நுண்கூறு) அளவறிய வேண்டுமாயின், மூலப்பொருளை முதலில் வீழ்படிவு செய்யக்கூடாது. ஏராளமாக இருப்பதால் பெருமளவு வீழ்படிவு உண்டாகிவிடும். நுண்கூறில் பெரும்பகுதி (அல்லது முழுவதுமே) சகவீழ்படிவாகிவிடுமாகையால், ஆய்வின் முடிவு பிழைபட்டுவிடும். ஆகவே, இங்கு நுண்கூறு முதலில் வீழ்படிவு செய்யப்படவேண்டும். மேலும், பொருத்தமான வீழ்படிவாக்கியைத் தேர்ந்தெடுப்பதன்மூலம் சகவீழ்படிவாதலைக் குறைக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, நடைமுறையில் பார்க்கும்பொழுது (35ஆவது பிரிவைப் பார்க்கவும்) அனங்கக வீழ்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்தும்பொழுது மிகுதியாகவும், அங்கக வீழ்படிவாக்கியைப் பயன்படுத்தும்பொழுது குறைவாகவும் மாசுப் பொருள்கள் சகவீழ்படிவடைகின்றன.

வீழ்படிவு செய்யப்படும் சூழ்நிலைகளைப் பொருத்தமானபடி மாற்றியமைப்பதன்மூலமும் சகவீழ்படிவாதலைக் குறைக்க முடியும். குறிப்பாகப் பரப்புக்கவர்ச்சி சார்ந்த சகவீழ்படிவாதலைக் குறைக்க இம்முறை பெரிதும் பயன்படும்.

27ஆவது பிரிவில் காட்டியபடி, கரைசல்களைச் சேர்க்கும் வரிசை, கரைசல்களின் அடர்வுகள், வெப்பநிலை, வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்க்கும் வேகம் முதலிய சூழ்நிலைகள் பரப்பில் கவரப்படுவதைப் பெரிதும் பாதிக்கின்றன. படிகவடிவுள்ள வீழ்படிவுகளை வயதாகும்படி விடும்பொழுது, சகவீழ்படிவான மாசுப் பொருள்களில் ஒரு பகுதி வெளியேறுவது குறிப்பிடத்தக்கது.

பரப்புக்கவர்ச்சி சார்ந்த சகவீழ்படிவாதலும், ஒத்தவடிவமைப்புச் சார்ந்த சகவீழ்படிவாதலும் குறிப்பிட்ட அயனிகளைப் பொறுத்திருப்பதால், சில அயனிகளை மற்றவற்றைக் கொண்டு இடப்பெயர்ச்சி செய்வதன்மூலம் சகவீழ்படிவாதலை வெகுவாகக் குறைக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, Fe^{+++} அயனிகளுக்கு மத்தியில் Ba^{++} அயனிகளை வீழ்படிவாக்கவேண்டுமாயின், Fe^{+++} அயனிகளை முதலில் Fe^{++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யவேண்டும். ஏனெனில் இவை, $BaSO_4$ உடன் சகவீழ்படிவடைவது மிகக் குறைவு. இவ்வாறே வீழ்படிவாக்கப்படும் அயனிகள் கூடியவரை

நிலைத்திருக்கக்கூடியதும், குறைந்த அளவு சகவீழ்படிவடையக் கூடியதுமான அணைவுச் சேர்மங்களாகப் பிணைக்கப்பட்டால் சகவீழ்படிவாதலைக் குறைக்கலாம்[1]. எஞ்சியுள்ள கழிவுத்திரவம், பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட மாசுப் பொருள்கள் ஆகியவற்றை விலக்குவதற்கு ஒவ்வொரு முறையும் வீழ்படிவு செய்தவுடன் அப் பொருளை நன்றாகக் கழுவவேண்டும். ஆயினும், உட்கவரப்பட்ட மாசுகளை இவ்வகையில் நீக்கமுடியாது. ஏனெனில் அவை வீழ்படிவாக்கப்பட்ட துகள்களின் உள்புறம் உள்ளன.

இவ் வகையான மாசுப் பொருள்களை அகற்றுவதற்குத் திரும்பப் படிகமாக்கல் முறை அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் கையாளப்படுகிறது. மற்றும், கழுவுவதால் நீக்கமுடியாத பரப்பில் கவர்ந்த மாசுகளையும் இவ் வகையில் போக்கலாம். இதைக் கீழ்க் கண்ட எடுத்துக்காட்டில் காணலாம்.

Ca^{++} அயனிகளை, $CaC_2O_4H_2O$ ஆக வீழ்படிவு செய்து எடையறி பகுப்பாய்வு செய்வது வழக்கம். கரைசலில் Mg^{++} அயனிகளும் இருப்பின் (தொழிற்சாலைப் பொருள்கள், இயற்கைப் பொருள்கள் ஆகியவற்றின் பகுப்பாய்வுகளில் இப்படித்தான் இருக்கும்), சகவீழ்படிவாவது மற்றும் வீழ்படிவிற்குப் பின்விளைவு ஆகிய காரணங்களால் வீழ்படிவுடன் MgC_2O_4 உம் கலந்து படியும். இம் மாசுப் பொருளை நீக்குவதற்கு, வீழ்படிவை வடிகட்டி, கழுவி, HCl-ல் கரைக்க வேண்டும். இப்படிக் கிடைத்த கரைசலில் மூலப்பொருளிலுள்ள Ca^{++} அயனிகள் முழுவதும் இருக்கும். அத்துடன்கூடச் சிறிதளவு மக்னீஸியமும் இருக்கும். ஏனெனில், ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்பொழுது சிறிதளவு மக்னீஸியம் தான் சகவீழ்படிவாக்கப்பட்டது. அமிலத்தை நடுநிலையாக்கி, CaC_2O_4ஐத் திரும்ப வீழ்படிவு செய்யவேண்டும். இப்படித் திரும்ப வீழ்படிவாக்கும்பொழுது Mg^{++} அயனிகளின் அடர்வு கரைசலில் மிகவும் குறைந்திருக்கும். ஆகவே, CaC_2O_4 வீழ்படிவுடன் இப்பொழுது MgC_2O_4 மாசுப் பொருள் மிகமிகக் குறைவாயிருக் கும். வேறு பல வேளைகளிலும்கூடச் சுத்தமான வீழ்படிவுகளை அடைவதற்கு இம்முறை வெற்றிகரமாகக் கையாளப்படுகிறது.

இருப்பினும் ஏதாவதொரு காரணத்திற்காக இம் முறையைப் பயன்படுத்த முடியாவிட்டால் (எடுத்துக்காட்டாக $BaSO_4$ வீழ்படிவு, அமிலங்கள் மற்றும் எந்தக் கரைப்பானிலும்

1 எடுத்துக்காட்டாக, Fe^{+++} அயனியுடன் நிலைத்திருக்கும் அணைவுச் சேர் மத்தைக் கொடுக்கும் எத்திலீன்டையமீன் டெட்ரா அசட்டிக் அமிலத்தின் சோடிய உப்புடன் வீழ்படிவு செய்வது Fe, கொஞ்சமும் இல்லாதபடி $BaSO_4$ஐ வீழ்படி வாக்குவதற்குச் சரியான முறையாகும்.

கரையாது) சகவீழ்படிவு செய்யப்பட்ட அயனிகளை அளவறிய முற்படும் அயனிகளிடமிருந்து பிரித்துவிட வேண்டும். இப்படிப் பிரிப்பது எல்லா வேளைகளிலும் சாத்தியமாகாது. ஏனெனில், சகவீழ்படிவாதல் விளைவுகளால் பல சிக்கல்கள் உண்டாகின்றன.

சகவீழ்படிவாதலைத் தேவையான அளவுக்குக் குறைக்க முடியாவிடினும், அல்லது சகவீழ்படிவான மாசுப் பொருளைப் பிரிக்க முடியாவிடினும், பகுப்பாய்வின் இறுதியில் வீழ்படிவிலுள்ள மாசுப் பொருளின் அளவைச் சரியாகக் கண்டுபிடித்துப் பின் பகுப்பாய்வு முடிவில் தேவையான திருத்தத்தைச் செய்ய வேண்டும்.

29. வடிகட்டுதல் (Filtration)

வடிகட்டுதலும், வீழ்படிவைக் கழுவுதலும் முக்கியமான செயல்களாகும். இச் செயல்கள் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு குறையில்லாமல் செய்யப்படுகிறதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு பகுப்பாய்வு முடிவுகளில் துல்லியம் அதிகரிக்கும்.

எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் சாம்பலற்ற வடிதாள்கள் பயன்படுத்தப்படும். இவ் வடிதாள்களை ஹைட்ரோகுளோரிக், ஹைட்ரோஃபுளோரிக் அமிலங்களால் நன்கு கழுவினால் அவற்றிலுள்ள கனிமப் பொருள்கள் நீக்கப்படுகின்றன. இவ்வகையான வடிதாள்கள் கடைகளில் கிடைக்கும். அவற்றைக் கொளுத்தினால் மிகச் சிறிய அளவில்தான் சாம்பல் நிற்கும். சாம்பலின் எடை அட்டைப் பெட்டியின்மேல் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும். பொதுவாக இவ்வெடை மிகக் குறைவாயிருக்குமாகையால் இதைக் கணக்கிலெடுக்காமல் விட்டுவிடுவது வழக்கம். அதன் எடை 0·0002 கிராமுக்கு அதிகமானால் வீழ்படிவின் எடையிலிருந்து அதைக் கழித்துவிடவேண்டும்.

எந்த வீழ்படிவுக்குப் பயன்படவேண்டுமோ அவ் வீழ்படிவுத் துகள்களின் உருவ அளவைப் பொறுத்துப் பல அடர்த்தி வகைகளில் சாம்பலற்ற வடிதாள்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. ஆகவே, வடிகட்டுவதற்குக் கடினமாயுள்ள ஊன்பசை போன்ற படிகவடிவற்ற வீழ்படிவுகளை வடிகட்டுவதற்கு மிகக் குறைந்த அடர்த்தியுள்ள வேகமாக வடியும் வடிதாள்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அட்டைப் பெட்டிகளின் மேலுள்ள சிவப்பு அல்லது கறுப்புக் காகித வளையங்களைக் கொண்டு இவ்வகையான வடிதாள்கள் என அடையாளம் கண்டு கொள்ளப்படுகின்றன. அநேகமாக எல்லா வீழ்படிவுகளையும் சுமாரான அடர்த்தியுடைய வடிதாள்களைக் கொண்டு வடிகட்டலாம் (வெள்ளைக் காகித

வளையம்). முடிவாக, மிகவும் அடர்த்தியான தாள்கள் (நீலவளையம்) $BaSO_4$, CaC_2O_4 போன்ற நுண்ணிய வீழ்படிவுகளுக்குப் பயன்படுகின்றன.

சில வேளைகளில், வீழ்படிவின் துகள்கள், வடிதாளின் துளைகளை அடைத்துக் கொள்ளாமலிருக்க, சிறு அளவு காகிதக் கூழை முதலில் வடிதாளில் வைப்பது வழக்கம் (முக்கியமாக, ஊன்பசை போன்ற வீழ்படிவுகளுக்கு). காகிதத் கூழைத் தயாரிப்பதற்கு, சாம்பலில்லாத வடிதாளை அடர் HCl-ல் போட வேண்டும் (2 அல்லது 3 நிமிடங்கள் மட்டும் வைத்திருக்க வேண்டும்). பிறகு சுத்தமான நீரைச் சேர்த்து, காகிதம் சிறுசிறு துண்டுகளாக மாறும்வரை நன்கு கலக்கவேண்டும். காகிதக் கூழைப் பிறகு வடிகட்டி, அதிலுள்ள அமிலம் முழுவதும் போகும்வரை கழுவி, நீரில் தொங்கல் நிலையில் வைத்திருக்க வேண்டும்.

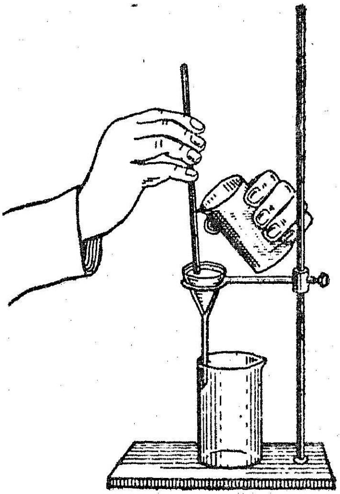
வடிகட்டுவதற்குச் சரியான உருவ அளவுள்ள வடிதாளைத் தேர்ந்தெடுப்பது மிக முக்கியமான ஒன்றாகும். **இப்படித் தேர்ந்தெடுப்பதற்கு நாம் கவனிக்க வேண்டியது, வீழ்படிவின் அளவே ஒழிய, வடிகட்ட வேண்டிய கரைசலின் பருமன் அன்று.**

வீழ்படிவு வடிதாளில் பாதிக்குமேல் இருக்கக்கூடாது. இல்லையானால், வீழ்படிவைச் சுத்தமாகக் கழுவ முடியாது. இருப்பினும், வடிதாள் மிகப் பெரியதாகவும் இருத்தல்கூடாது. இருப்பின், கரைசலிலிருந்து பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட அயனிகளை நீக்குவதற்கு நீண்டநேரம் கழுவவேண்டியதாயிருக்கும். புனலின் மேல்விளிம்பிலிருந்து சுமார் 5 முதல் 15 மி.மீ. அளவுக்குக் கீழ் வடிதாளின் ஓரம் இருக்கும்படி அமைக்கவேண்டும்.

வடிகட்டும் புனல்களுக்கு, கூம்புக்கோணம் 60° இருப்பது வழக்கம். அப்படிப்பட்ட புனலில் வடிதாள் கச்சிதமாக அமர்வதற்கு முதலில் அதை அரைவட்டமாக மடிக்கவேண்டும் பின்னர், கால்வட்டமாக மடிக்கவேண்டும். புனலின் கூம்புக் கோணம் 60° ஆக இல்லாவிடின் (இப்படியும் சில வேளைகளில் இருப்பதுண்டு), இரண்டாவது மடிப்பு, முதல் மடிப்புக்குச் செங்குத்துக் கோணமாக அமையக்கூடாது; அநேகமாக விரிகோணமாயிருக்கவேண்டும். இக் கோணத்தை வேண்டிய அளவுக்கு மாற்றி வடிதாளின் சிறிய அல்லது பெரிய மடிப்பைத் திறந்து புனலில் கச்சிதமாக அமரும்படி வைக்கவேண்டும் (புனல் ஈரமற்ற நிலையிலிருக்க வேண்டும்). பிறகு வடிதாளில் காய்ச்சி வடித்த நீரை நிரப்பி, சுத்தமான விரலால் தாளை

அழுத்திப் புனலுக்கும் வடிதாளுக்கும் இடையில்உள்ள நீர்க் குமிழிகளை அகற்றவேண்டும். வடிதாள் சரியாக அமர்ந்துவிட்டால், புனலின் நீண்ட குழாயில் வடிநீர் நிறைந்துவிடும். இதனால், புனலிலுள்ள நீர் கீழே இழுக்கப்பட்டு, வடிகட்டுதல் வேகமாக நடக்கும்.[1] இல்லாவிடின் காற்றுக் குமிழிகள் புனல் குழாயினுட் புகுந்து அதன் வழியாக நீர் வடிவதைப் பெரிதும் தடைப்படுத்தும்.

வடிகட்டும் புனலை ஒரு தாங்கியில் பொருத்தப்பட்டுள்ள வளையத்தில் வைத்து. திரவத்தால் நிரப்பப்பட்ட குழாயின் நுனிப் பாகம் புனலுக்கடியில் வைக்கப்பட்ட கண்ணாடி மூக்குக் குவளையின் உட்பக்கத்தைத்தொடும்படி வைக்கவேண்டும் (படம் 18). வடிநீர் வெளியே தெறிக்காமல் இருக்க இப்படிச் செய்ய வேண்டும். வீழ்படிவைக் கொண்ட குவளையினுடைய மூக்கின்வெளிப் பாகத்தை விரலால் அழுத்தித் துடைப்பது பயனுள்ளதாயிருக்கும். இப்படிச் செய்தால் அந்த இடம் நீரால் நனையாது. திரவத் துளிகள் குவளையின் வெளிப்புறத்தில் இறங்கா.



படம் 18. வடிகட்டுதல்

முதலில் திரவத்தைத் தெளிய வைத்து இறுக்கவேண்டும். அல்லது வீழ்படிவைக் குலைக்காமல் வடிதாளில் சீராக ஊற்றவேண்டும். இப்படிச் செய்தால் வடிதாள் துளைகளை வீழ்படிவுத் துகள்கள் அடைத்துக்கொண்டு நிற்காது. தெறித்தலைத் தவிர்ப்பதற்கு 18ஆவது படத்தில் காட்டிய படி ஒரு கண்ணாடித் தண்டின் வழியாக ஊற்றவேண்டும். கண்ணாடித்தண்டின் கீழ்நுனி வடிதாளின் மூன்றடுக்குகள் உள்ள பாகத்தில் மத்தியிலிருக்கும்படியும், ஆனால் தாளைத் தொடாமலும் இருக்கவேண்டும். வடிதாளில் கரைசலின் அளவு உயரஉயர,

1 புனல் குழாயில் வடிநீர் அடைத்துக் கொண்டிராவிடின் கீழ்க்கண்ட முறையைக் கையாளலாம். வடிதாள் நிறையக் காய்ச்சி வடித்த நீரை ஊற்றி, குழாயின் அடிப்பாகத்தை விரலால் மூடவேண்டும். வடிதாளில் மூன்று அடுக்குகள் உள்ள பாகத்தை ஆள்காட்டி விரலால் புனலுடன் சேர்த்து அழுத்தி (நீருக்குள்) வடிதாளைச் சீராக மேலே தூக்கி, குழாயிலுள்ள காற்றை வெளியேறச் செய்யவேண்டும். குழாய் முழுவதும் திரவம் நிறைந்தவுடன், வடிதாளைத் தொடக்கத்திலிருந்த நிலைக்குப் போகும்படி விட்டுவிட்டுக் கண்ணாடியில் நன்றாக அழுத்தவேண்டும்.

கண்ணாடித் தண்டைச் சீராக மேலே உயர்த்தி நீரில் படாமல் பார்த்துக் கொள்ளவேண்டும்.

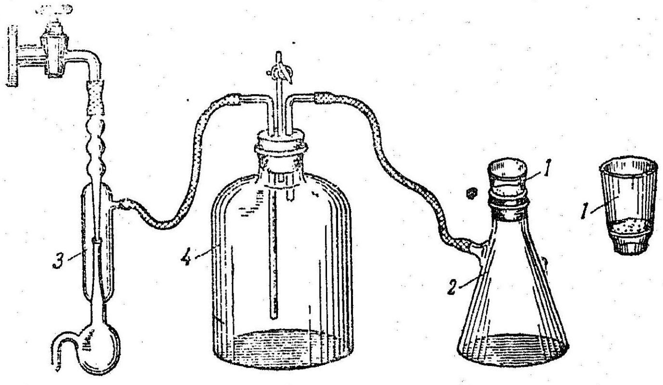
வடிதாளின் விளிம்புவரை திரவத்தை நிரப்பக்கூடாது. தாளின் விளிம்பிலிருந்து சுமார் 5 மி.மீட்டருக்குக் கீழே திரவ மட்டம் இருக்கவேண்டும்.

இறுத்தலை நிறுத்தவேண்டுமானால், குவளையை நேராக நிமிர்த்தி, குவளையின் மூக்கைக் கண்ணாடித்தண்டுடன் மேலே தூக்கவேண்டும். கடைசித்துளி குவளையின் வெளிப் பக்கத்தில் இறங்கிவிடாமலிருப்பதற்கு இப்படிச் செய்யப்படுகிறது. குவளை நிமிர்ந்த நிலையிலிருக்கும்பொழுது கண்ணாடித்தண்டை அதற்குள் போட்டு வைக்கவேண்டும். இப்படிச் செய்யும்பொழுது தண்டின் நுனியிலுள்ள கடைசித் துளித்திரவம் சிந்திவிடாமல் பார்த்து கொள்ள வேண்டும். கண்ணாடித் தண்டு ஒன்று வடிதாளின் மேலிருத்தவேண்டும் அல்லது குவளையிலிருத்த வேண்டும். கண்ணாடித் தண்டை நாற்காலி அல்லது மேஜையின்மீது வைக்கக்கூடாது. ஏனெனில், அதில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் வீழ்படிவுத் துகள்களை இழக்க வாய்ப்பு ஏற்படும்.

வீழ்படிவைத் தொட்டுக் கொண்டிருக்கும் திரவத்தை இறுத்து வடிகட்டுதலை எவ்வளவுக்கெவ்வளவு நீட்டமுடியுமோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு வளர்த்தவேண்டும். வடிநீர் தெளிவாயிருப்பதாகத் தெரிந்தவுடன் அதைக் கொட்டிவிடவேண்டும் (பின்பு வடிநீரைச் சோதனையிட்டு ஆராய வேண்டுமென நினைத்தால் கொட்டக்கூடாது). பிறகு வீழ்படிவைக் கழுவவேண்டும்.

கண்ணாடி மூசைகள் வழியாக வடிகட்டுதல் (Filtration Through Glass Crucibles): வடிதாள்களைவிட, பொக்குப்பளிங்கு மூசைகளை வடிகட்டுவதற்குப் பயன்படுத்தினால் வசதியாயிருக்கும். சாதாரணச் சோதனைச் சாலைகளிலும் இவை பெருமளவில் பயன்படுகின்றன. வடிதாளுக்குப் பதில் சிறு துளைகளையுடைய பளிங்குத் தகடு சிறு கண்ணாடிப் பாத்திரத்தின் அடியில் பொருத்தப்பட்டிருக்கும். இத் தகடுகளிலுள்ள துளைகள் வெவ்வேறு அளவுகளில் இருக்கும். இதைப் பொறுத்து நான்குவகையான பொக்குப் பளிங்கு மூசைகள் தொடர்ந்து 1,2,3,4 என இலக்கமிட்டுள்ளவை புழக்கத்திலுள்ளன. மூசையில் இலக்கம் கூடக்கூட, துளைகள் சிறுத்துக்கொண்டே போகும். சாதாரணப் பகுப்பாய்வுகளுக்கு 3 மற்றும் 4 ஆகிய இரு மூசைகளும் வெகுவாகப் பயன்படுகின்றன.

குறைந்த அழுத்த நிலையில் வடிகட்டுதல் செய்யப்படுகிறது. 19 ஆவது படத்தில் காட்டியபடி, 1 எனக் குறிப்பிட்ட பொக்குப் பளிங்கு மூசையை ஒரு ரப்பர் வளையத்தின் உதவியுடன் 2 எனப்



படம். 19. பொக்குப்பளிங்கு மூசை வழியாக வடிகட்டுதல்.
1. பொக்குப்பளிங்கு மூசை; 2. உறிஞ்சு குடுவை;
3. வெற்றிடப்பம்பு; 4. இடைநிலைக்குடுவை.

படத்தில் காட்டியிருக்கும் புக்னர் குடுவை எனப்படும் உறிஞ்சிக் குடுவையின் கழுத்தில் செருகவேண்டும். இக் குடுவைக்குப் பக்க வாட்டில் ஒரு குழாயுண்டு. இதை 3 எனக் குறிப்பிட்ட ஒரு நீர்த் தாரை பம்புடன் (அல்லது வேறு வெற்றிடப் பம்பு) இணைக்க வேண்டும். நடுவில் 4 எனக் குறிப்பிட்ட ஒரு பெரிய குடுவையை இணைக்கவேண்டும். உறிஞ்சிக் குடுவையில் காற்றழுத்தம் குறைந்தவுடன், வாயுமண்டல அழுத்தத்தின் காரணமாக, பொக்குப் பளிங்கு மூசையிலுள்ள திரவம் நுண்துளைகளின் வழியாகக் கீழே இறங்கும் வீழ்படிவு மேலே தங்கிவிடும்.

பொக்குப் பளிங்கு மூசைகளுக்குப் பதில், கூச்மூசைகள் சில வேளைகளில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இங்குச் சிறு துளைகளைக் கொண்ட அடித் தகட்டின்மேல் கல்நார் அடுக்குகள் படிந்திருக்கும். இக் கல்நார் வழியாக வடிகட்டப்படும்.

கண்ணாடி மூசைகளைப் போன்று, அடியில் நுண்துளைகளைக் கொண்ட பீங்கான் மூசைகளும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. கண்ணாடி மூசைகளைப் போலல்லாமல், பீங்கான் மூசைகளை உயர்ந்த வெப்பநிலைக்கும் சூடு காட்டலாம். ஆனால், இவை நீராவியை உறிஞ்சும் தன்மையுடையனவாகும்.

30. வீழ்படிவுகளைக் கழுவுதல் (Washing of Precipitates)

ஒரு வீழ்படிவைக் கழுவுதலின் நோக்கம் அதன் மேல்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்டிருக்கும் மாசுகளையும் அதனுள் புகுந்துகொண்டிருக்கும் கழிவுத் திரவங்களையும் நீக்குவதாகும். பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்டிருக்கும் மாசுப் பொருள்கள் கரைசலிலுள்ள அவற்றின் அயனிகளுடன் சமநிலையிலிருக்கும். ஆகவே, இக் கரைசலைச் சுத்தமான நீர் கொண்டு இடப்பெயர்ச்சி செய்தால் (அல்லது வேறு ஏதாவது கழுவு திரவம்), நீரில் இவ்வயனிகளின் அடர்வு பூஜ்யமாகையால், இவ் வயனிகள் கவரப்படுவதைவிட, வெளியேற்றப்படல் மிகுதியாகிறது. இதன் காரணமாக, கழுவிக்கொண்டிருக்கும் பொழுது வீழ்படிவின் மேல்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட மாசுப் பொருள்கள் விலக்கப்பட்டு, வீழ்படிவு மிகத் தூய்மையானதாகி விடுகிறது[1].

கழுவுத் திரவங்களின் இயைபு: (Composition of Wash Liquids): குறிப்பிட்ட வீழ்படிவைக் கழுவத் தேவைப்படும் திரவத்தைத் தேர்ந்தெடுப்பது மிக முக்கியமான ஒன்றாகும். கீழ்க்கண்ட நான்கு வழிகளைப் பின்பற்றலாம்.

வீழ்படிவாக்கி கரைந்த கரைசலைக் கொண்டு கழுவுதல்: புறக்கணித்துத் தள்ளிவிடக்கூடிய அளவுக்குக் குறைந்த கரைதிறனுள்ள வீழ்படிவுச் சேர்மங்களைக் (18ஆவது பிரிவு) காண்பது அரிது. பல பொருள்களுக்குத் தனிப்பட்ட முறைகளைக் கையாளாவிடின், கழுவும்பொழுது இழக்கும் வீழ்படிவின் அளவு, நிறுக்கும்பொழுது ஒத்துக்கொள்ளக்கூடிய பிழையளவை விட மிகவும் அதிகமாகிவிடும். இம் மாதிரியான பொருள்களுக்குக் கழுவுத் திரவத்தில், வீழ்படிவாக்கயின் அயனிகள் இருத்தல் வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, வீழ்படிவாக்கியைக் கரைத்த நீர்த்த கரைசலைக் கொண்டு வீழ்படிவைக் கழுவலாம். அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்குத்தொகை மாறிலியாயிருக்க வேண்டுமாதலின் (இன்னும் துல்லியமாகப் பார்த்தால் அயனிகளின் கிளர்ச்சிகள்), கரைசலில் வீழ்படிவாக்கி அயனியின் அடர்வை உயர்த்துவதால், வீழ்படிவின் கரைதிறன் புறக்கணித்து ஒதுக்கிவிடுமளவுக்குக் குறைகிறது. இப்படிச் சேர்த்த வீழ்படிவாக்கிச் சேர்மம் (அல்லது

1 வீழ்படிவின் வெளிப்புறத்தில் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட மாசுப்பொருள்களைத்தான் கழுவிச் சுத்தம் செய்யமுடியுமென்பதை நினைவிலிருத்தவேண்டும். மாசுகள் உள்கவரப்பட்டிருப்பின், அதாவது உள்புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி, ஒத்த வடிவமைப்புச் சார்ந்த சமவீழ்படிவாதல் போன்ற பிற காரணங்களால் வீழ்படிவுத் துகள்களின் உள்புறம் மாசுகள் இருக்குமானால், சுத்தமான வீழ்படிவை அடைய வேறு முறைகள் கையாளப்படவேண்டும். இம் முறைகளை 28ஆவது பிரிவில் பார்த்தோம்.

வீழ்படிவாக்கி அயனியைக் கொண்ட பிற மின்பகுபொருள்) ஆவியாகும் தன்மையுடையதாயிருத்தல் வேண்டும். அப்பொழுது தான், வீழ்படிவைச் சுடும்பொழுது முழுவதையும் விலக்க முடியும்.

சில வேளைகளில், வீழ்படிவைக் கழுவுவதற்கு, வீழ்படிவான சேர்மத்தின் தெவிட்டிய கரைசலைப் பயன்படுத்தினால், வீழ்படிவு கரைவதால் ஏற்படும் இழப்பை வெகுவாகக் குறைக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, $PbSO_4$ வீழ்படிவை, லெட் சல்ஃபேட் தெவிட்டிய கரைசலைக் கொண்டு கழுவுவது வழக்கம்.

வீழ்படிவுகளைச் சுத்தமான நீரால் கழுவும் பொழுதும் வீழ்படிவாக்கியின் நீர்த்த கரைசலினால் கழுவும்பொழுதும் ஏற்படும் இழப்பைக் கீழ்க்கண்ட மாதிரி கணக்கீடுகள் எடுத்துக் காட்டுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு-1: 0·1கி· CaC_2O_4 ஐ, 200 மி·லி. சுத்தமான நீரால் கழுவும் பொழுது ஏற்படும் இழப்பைக் கணக்கிடு.

வழிவகை: முதலில் CaC_2O_4 -ன் கரைதிறனை மோல்/லிட்டர் அளவில் கணக்கிடு ($SP = 2{\cdot}6 \times 10^{-9}$);

இதை x எனக் கொண்டு கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$[Ca^{++}] = x\ ;\ [C_2O_4^{--}] = x$$

மேலும்,

$$[Ca^{++}]\,[C_2O_4^{--}] = x^2 = 2{\cdot}6 \times 10^{-9}$$

ஆகவே,

$$x = \sqrt{2{\cdot}6 \times 10^{-9}} = \sqrt{26 \times 10^{-10}} = 5{\cdot}1 \times 10^{-5}\ M$$

ஆகையால், 200 மி.லி நீரில் கரைந்துள்ள CaC_2O_4-ன் அளவு

$$5{\cdot}1 \times 10^{-5} \times 128^{*} \times 0{\cdot}2 \approx 0{\cdot}0013 \text{ கி·}$$

கழுவும்பொழுது கரைந்து விடுவதால் ஏற்படும் பிழையின் சதவீதத்தைக் கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம்.

$$0{\cdot}1 - 100\%$$
$$0{\cdot}0013 - y$$
$$y = \frac{0{\cdot}0013 \times 100}{0{\cdot}1} = 1{\cdot}3\%$$

* CaC_2O_4-ன் மூலக்கூறெடை எண்=128

எடுத்துக்காட்டு–2: முதலாவது எடுத்துக்காட்டில் CaC_2O_4 வீழ்படிவை நீருக்குப் பதிலாக, $0{\cdot}01M$ $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசலால் கழுவினால் ஏற்படும் இழப்பின் அளவைக் கணக்கிடு.

வழிவகை : முன்பு போலவே, CaC_2O_4-ன் கரைதிறனை x மோல்/லிட்டர் எனக் கொண்டால் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$[Ca^{++}] = x; [C_2O_4^{--}] = 0{\cdot}01 + x$$

$0{\cdot}01$க்கு ஒப்பிடும் பொழுது x மிகச் சிறியதாகையால் அதை விட்டுவிடலாம். ஆகவே,

$$[Ca^{++}] [C_2O_4^{--}] = x \times 0{\cdot}01 = 2{\cdot}6 \times 10^{-9}$$

அல்லது,

$$x = 2{\cdot}6 \times 10^{-7}$$

ஆகவே, கரைவதால் இழப்பு[2]

(a) கிராமில்,

$$2{\cdot}6 \times 10^{-7} \times 128 \times 0{\cdot}2 = 0{\cdot}0000067 \text{ கி.}$$

(b) சதவீதத்தில்,

$$y = \frac{0{\cdot}0000067 \times 100}{0{\cdot}1} = 0{\cdot}0067\%$$

இரண்டு முடிவுகளையும் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்பொழுது நீரைக் கழுவுத் திரவமாகப் பயன்படுத்தும்பொழுது CaC_2O_4 கரைவதால் உண்டாகும் இழப்பு, நிறுக்கும்போது ஒத்துக் கொள்ளப்படும் பிழையைப்போல் 7 மடங்கு உள்ளது. ஆனால் ஓர் அயனிப்யைப் பொதுவாகக் கொண்ட உப்புக் கரைசலைக் கழுவுத் திரவமாகப் பயன்படுத்தும்பொழுது ஏற்படும் இழப்புத் தள்ளி விடக்கூடிய அளவுக்குச் சிறிதாயுள்ளது.

மின்பகுபொருள் கரைசலால் கழுவுதல்: சுத்தமான நீரைக் கழுவுத் திரவமாகப் பயன்படுத்தினால், பல வீழ்படிவுகள் கூழ்ம நிலையை அடைந்து விடுகின்றன. அதாவது கூழ்ம நிலையை அடைவதால் வீழ்படிவின் ஒரு பகுதி வடிதாள் வழியாக இறங்கிவிடும். வீழ்படிவாக்குவதற்குச் சேர்த்த மின்பகுபொருள், மேலும் கரைசலிலுள்ள எல்லா மின்பகுபொருள்களும், வீழ்படிவைக் கழுவும்பொழுது சீராக வெளியேறி விடுவதால், தோய்மத்தை நிலைநிறுத்தி வைக்கும் அயனிகள் இல்லாதபோது, வீழ்படிவு

2 இக் கணக்கீடு தோராயமானதுதான், ஏனெனில், அயனிகளுடைய வினை வலிவு எண்களை கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளப்படவில்லை. மேலும் திட்பமுடைய கணக்கீடு 20ஆவது பிரிவில் (எடுத்துககாட்டு 2) காட்டப்பட்டிருககிறது.

மீண்டும் கூழ்ம நிலைக்கு மாறிவிடுகிறது. ஆகவே, கூழ்மப் பொருள் துகள்கள் மீண்டும் மின்னூட்டப்பட்ட துகள்களாக மாறி ஒன்றுக்கொன்று வெறுப்பு விசைகொண்டு விலகிவிடுகின்றன. ஆகவே, பெருந்திரளாகவுள்ள வீழ்படிவு சிறுசிறு துகள்களாகப் பிரிந்து, வடிதாளிலுள்ள துளைகள் வழியாக இறங்கிவிடுகின்றன.

தேவையற்ற இவ்விளைவைப் போக்குவதற்கு, வீழ்படிவைச் சுத்தமான நீரால் கழுவுதற்குப் பதிலாக, மின்பகு பொருள் கரைந்த நீர்த்த கரைசலைக் கொண்டு கழுவவேண்டும். வீழ்படிவில் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட அயனிகள் வெளியேற்றப்பட்டவுடன் அந்த இடத்தில் கழுவுவதற்குப் பயன்படும், மின்பகுபொருளின் அயனிகள் அமர்ந்துவிடுகின்றன. அதாவது பரிமாற்றப் பரப்புக் கவர்ச்சி உண்டாகிறது. வீழ்படிவு மீண்டும் கூழ்ம நிலையை அடைதல் தடைப்படுகிறது. மின்பகுபொருள் ஆவியாகக்கூடியதாயிருத்தல்வேண்டும். அப்பொழுதுதான் வீழ்படிவைச் சுடும்பொழுது முழுவதும் விலக்கப்படும்.

நடைமுறையில், ஆவியாகும் அமிலங்கள் (அவை வீழ்படிவைக் கரைக்கும் திறனுள்ளனவாயிருத்தல் கூடாது), அல்லது அமோனிய உப்புகள் ஆகியவற்றை இதற்காகப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். தோய்மமாக்கும் மின்பகுபொருளில் உள்ள அயனியும் வீழ்படிவிலுள்ள அயனியும் பொதுவானதாயிருக்கவேண்டுமென்ற கட்டாயமில்லை. ஏனெனில், இங்கு அஃது இருப்பதன் நோக்கம் முன்னே பார்த்ததற்கு மாறானது.

வீழ்படிவு நீரிற் பிரிவதைத் தடுக்கும் பொருள்களைக் கொண்டு கழுவுதல் : சில வேளைகளில் சுத்தமான நீரால் கழுவினால் வீழ்படிவுகள் நீரிற் பிரிந்து விடுகின்றன. இதனால் வீழ்படிவின் கரைதிறன் உயர்ந்துவிடலாம். அல்லது நிறுக்கப்படும் பொருள் ஒரு கலவையாகக் குறிப்பிட்ட வாய்பாட்டுக்குப் பொருத்தமில்லாமல் அமையலாம். வீழ்படிவின் நீரிற்பிரியும் தன்மையை எதிர்க்கும் பொருள் கரைந்த கரைசலைப் பயன்படுத்துவதன் மூலமாக இதைத் தடுத்துவிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, $MgNH_4PO_4$ வீழ்படிவு நீராற் பிரியும்பொழுது NH_4OH ஐ ஒரு வினைவிளைபொருளாக கொடுக்கிறது.

$$MgNH_4PO_4 + H_2O \rightleftharpoons MgHPO_4 + NH_4OH$$

இவ் வீழ்படிவை நீர்த்த அமோனியக் கரைசலால் கழுவலாம்.

கழுவுதற்குப் பயன்படும் திரவத்திலுள்ள அமோனியா. நீராற் பகுக்கும் சமநிலையை இடப் பக்கத்துக்குத் தள்ளிவிடு

றது. அதாவது, $MgNH_4PO_4$ ன் நீராற் பகுபடும் தன்மையைக் குறைத்து விடுகிறது.

நீரால் கழுவுதல் : கரைந்து விடுதலால் ஏற்படும் இழப்பு, அல்லது, கூழ்மக் கரைசல் உண்டாதல் அல்லது நீராற் பகுப்பு ஆகிய எந்த ஆபத்தும் இல்லாவிட்டால் வீழ்படிவைச் சுத்தமான நீரால் கழுவலாம்.

கழுவுத் திரவங்கள் சூடாயிருத்தல் நலம். ஏனெனில், சூடேற்றப்பட்ட திரவங்கள் வடிகட்டும்பொழுது எளிதில் இறங்கிவிடும். வெப்பநிலை உயரும்பொழுது, பாகுநிலைக் குணகம் குறைவதுதான் இதற்குக் காரணம். எடுத்துக்காட்டாக, வடிகட்டும்பொழுது 20°C வெப்பநிலையிலுள்ள நீரைவிட 100°C வெப்பநிலையிலுள்ள நீர் இரு மடங்கு அதிகமாகவும் 0°C வெப்பநிலையினுள்ளதைவிட நான்கு மடங்கு வேகமாகவும் இறங்கும். மேலும் உயர்ந்த வெப்பநிலைகளில் பரப்புக் கவர்ச்சியும் குறைகிறது.

கழுவும் கலை நுணுக்கம் : இறுத்து எடுக்கும் முறையில்தான் முதலில் கழுவவேண்டும்[1]. வடிதாளிலுள்ள வீழ்படிவைக் கடைசியில்தான் கழுவவேண்டும். ஒரு வீழ்படிவை இறுத்து எடுக்கும் முறையில் கழுவும்பொழுது, வீழ்படிவு உள்ள குவளையில் கழுவுத் திரவத்தைச் சிறிது ஊற்றி, நன்றாகக் கலக்கித் துகள்கள் அடியில் படியும்படிவிடவேண்டும். பிறகு, கண்ணாடித் துண்டு வழியாக எவ்வளவுத் திரவத்தை ஊற்ற முடியுமோ அவ்வளவையும் ஊற்றவேண்டும். பிறகுதான் மேலும் கழுவுத் திரவத்தைக் குவளையில் ஊற்றவேண்டும். இம் முறையைப் பின்பற்றினால், மாசுகள் வேகமாக அகற்றப்படுவதைப் பார்க்கலாம்.

கழுவி நீக்கப்படவேண்டிய மாசு 0.1 கி. ஆகவும், 20 மி.லி. திரவம் ஒவ்வொருமுறை இறுத்தெடுக்கும் பொழுதும் பயன்படுத்தப்படுவதாகவும், 90% (18 மி.லி.) திரவத்தை வடிதாளில் ஊற்றியும் 10% (2 மி.லி.) குவளையில் இருப்பதாகவும் கொள்வோம். அப்படியானால்.

	நீக்கப்பட்டது கி.	உள்ளது கி.
முதல் முறை இறுத்தலில்	0·09	0·01
இரண்டாம் முறை ,,	0·009	0·001
மூன்றும் முறை ,,	0·0009	0·0001

1 இறுத்து எடுத்தல் என்பது, வீழ்படிவின் மேலுள்ள தெளிந்த திரவத்தை வடிதாளில் ஜாக்கிரதையாக ஊற்றுவதாகும்.

மாசுப்பொருளின் அளவு குறைவது, பொதுவான விகித மாகிய 0·1 ஐக் கொண்ட பெருக்குத்தொடர் உள்ளது. ஒவ்வொரு தடவையும் 2 மி.லி. பதிலாக, 10மி.லி திரவம் குவளேயில் தங்கினுல், பொதுவான விகிதம் 0.5ஆகும். கழுவிமுடிக்க அதிக நேரம் ஆகும்[1].

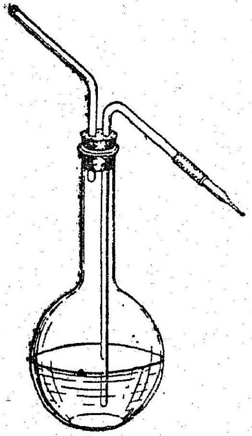
இறுத்தெடுத்தல் முறையில் கழுவினுல் நலமெனத் தெரிகிறது. வீழ்படிவை, கழுவுத் திரவத்துடன் நன்கு கலக்கும்படி செய்யவேண்டும். இப்படிச் செய்தால் வடிதாளின் நுண்துளே களில் துகள்கள் அடைத்துக் கொள்ளமாட்டா.

இறுத்து எடுத்தலைப் பலமுறை செய்து, வீழ்படிவை அளவறி முறைப்படி (அதாவது கொஞ்சமும் சிந்தாமல் முழுவதும்), வடிதாளில் மாற்றவும். இதைச் செய்வதற்கு வீழ்படிவைச் சிறிதளவு கழுவுத் திரவத்தில் நன்ருகக் கலக்கி, கிடைக்கும் தொங்கல் கரைசலை, கண்ணுடித்தண்டு வழியாக வடிதாளில் ஊற்றவேண்டும். ஆய்வில் இது முக்கியமான நிலேயாகும். கலங்கிய திரவத்தில் ஒரு சிறுதுளியை இழந்தாலும் பகுப்பாய்வின் முடிவு பெரிதும் பிழைபடும். குவளேயின் உள்பக்கங்களே, கழுவு குடுவையிலிருந்து சிறிதளவு நீரைவிட்டுக் கழுவவேண்டும். ஒவ்வொரு தடவையும், கழுவு நீருடன் சேர்ந்து சிறிது வீழ்படிவையும் வடிதாளில் ஊற்றி, வீழ்படிவு முழுவதும் வடிதாளுக்கு மாறும்படி செய்யவேண்டும். முடிவில், குவளேயின் உள்பக்கத்தில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் வீழ்படிவுத் துகள்களேக் கண்ணுடித் தண்டின்மூலம் சாம்பலற்ற சிறு வடிதாள் துண்டைக் குவளேயின் உள்புறம் துழாவி எடுக்கவேண்டும். கண்ணுடித்துண்டை ஒரு சிறு துண்டால் நன்கு துடைத்து இரு வடிதாள் துண்டுகளேயும் வடிதாளில் போடவேண்டும். கண்ணுடிக் குவளேயின் உள்புறங்களிலும், கண்ணுடித் தண்டிலும் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் வீழ்படிவுத் துகள்களே வேருெரு முறையிலும் எடுக்கலாம். நுனியில் ரப்பரால் மூடிய வேருெரு கண்ணுடித் தண்டினுல் இவ்விரண்டையும் சுரண்டி, கழுவு குடுவையிலிருந்து நீரால் கழுவிவிட்டும் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் துகள்களே அடையலாம்.

குவளேயிலும், கண்ணுடித் தண்டிலும் உள்ள வீழ்படிவு முழுவதும் நீக்கப்பட்ட பிறகு, வீழ்படிவை வடிதாளுக்குக் கழுவி

1 இவ் வளவீடுகளேப் பார்த்தால், மூன்று நான்கு முறை கழுவினுல் வீழ்படிவிலுள்ள மாசு முழுதும் நீங்கிவிடுமெனத் தெரிகிறது. நடைமுறையில் மேலும் பலமுறை கழுவவேண்டும். ஏனெனில், மாசுப்பொருள்கள் வீழ்படிவின் மேல்பரப்புக் கவர்ச்சி விசையால் நிற்கின்றன.

ஊற்றி மாற்றவேண்டும். கழுவு குடுவையின் உதவியால் இதை நன்கு செய்ய முடியும் (படம் 20). தெளிந்து விடுவதைத் தடுப்பதற்கு, கழுவு குடுவையிலிருந்து வரும் நீர்த்தாரையை வீழ்படிவின்மேல், அல்லது வடிதாளின் மத்தி ஆகிய இடங்களில் அல்லாமல், வடிதாளின் மேல் மட்டத்திற்குச் சற்றுக் கீழ்ப்புறத்தில் படும்படி திருப்பவேண்டும். நீட்டி விடப்பட்ட சிறு நுனியையுடைய கழுவு குடுவைக்கு குழாயை வடிதாளின் பல பாகங்களில் திருப்பிக் கொண்டிருந்தால், பல பாகங்களிலுமுள்ள வீழ்படிவுத் துகள்கள் கழுவப்பட்டுக் கீழிறங்கி வடிதாளின் அடியில் தங்கும். இங்கு, இறுத்து எடுத்தலைப் போலவே புதிதாகத் திரவத்தை ஊற்றுவதற்முன், ஊற்றப்பட்ட திரவம் முழுவதும் கீழிறங்கிவிட்டதா எனப் பார்க்க வேண்டும். மாசுப்பொருள்கள் முழுவதும் கழுவியகற்றப்பட்டுவிட்டதாக நினைக்கும்பொழுது, கழுவுதல் முழுமை யடைந்ததைச் சோதிக்க வேண்டும்.



படம் 20. கழுவு குடுவை

புனலுக்குக் கீழுள்ள குவளைக்குப் பதில் சோதனைக்குழாய் அல்லது கடிகாரக் கண்ணாடியை வைத்துச் சில மி. லி. திரவத்தைப் பிடித்து அயனிக்குப் பொருத்தமான வினைச்செயலியைச் சேர்த்துச் சோதிக்கவேண்டும். இல்லை என்ற முடிவுவரும்வரை சோதனை செய்யவேண்டும். வடிகட்டுதல், கழுவுதல் ஆகியவை ஒரே தடவையில் செய்து முடித்துவிடவேண்டும். இல்லையென்றால் வீழ்படிவு உலர்ந்து, வெடிப்பு உண்டாகிக் கழுவுவதற்கு முடியாத நிலையை அடைந்துவிடும்.

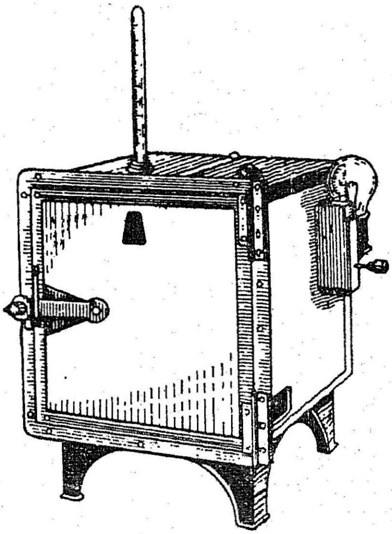
31. வீழ்படிவுகளை உலர்த்தலும், சுடுதலும் (Drying and Ignition of Precipitates)

கழுவி முடிந்த வீழ்படிவைக் கொண்ட புனலை ஒரு வடிதாள் துண்டு (சாம்பலற்றது அல்ல) கொண்டு மூடி, காய்ச்சி வடித்த நீரால் நனைத்துவிடவேண்டும்[1]. புனலின் விளிம்பிற்குமேல் நீட்டிக் கொண்டிருக்கும் வடிதாளைப் புனலின் வெளிப்பக்கத்தில் நன்கு அழுத்தி மடித்துக் கிழித்து எடுத்துவிடவேண்டும். தூசு,

1 இவ் வடிதாள் துண்டின்மேல், மாணவருடைய பெயர், வீழ்படிவின் வாய்பாடு ஆகியவற்றைச் சாதாரண பென்ஸிலால் எழுதி, அதையாரும் அடையாளம் கண்டு கொள்ளும்படி வைக்கவேண்டும்.

காற்று முதலியவற்றிடமிருந்து வீழ்படிவைக் காப்பாற்றும் மூடியாக இஃது அமையும். பிறகு, புனலையும் அதிலுள்ள வீழ்படிவையும் சுமார் 20 அல்லது 30 நிமிடங்கள் 90 முதல் 105°C (இதைவிட வெப்பநிலை அதிகமாயிருப்பின் வடிதாள் கருகி, வெளியிலெடுக்கும்பொழுது சிறு துண்டுகளாக விழும்.) வெப்ப நிலையில் உள்ள உலர்த்தி அடுப்பில் வைக்கவேண்டும்.

மின் உலர்த்தி அடுப்புகள் (படம். 21) பொதுவாக ஆய்வுக் கூடங்களில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அடுப்பின் கீழ்ப்பாகத்தில் துளைகளுள்ள தட்டால் மூடப்பட்ட பல வெப்ப மூட்டும் கம்பிச் சுருள்கள் உள்ளன. அடுப்பின் வெளிப்புறத்தில் உள்ள சுவிட்சுகள் இச் சுருள்களுடன் தொடர்பு கொண்டிருக்கின்றன. இவற்றைக் கொண்டு வெப்பநிலையைச்சீராகஅமைத்துக் கட்டுப்படுத்த முடியும். வெப்பமானி பொருத்தப்பட்டதும், வெப்பநிலையைத் தனக்குத்தானே கட்டுப்படுத்திக் கொள்ளக்கூடியதுமான உலர் அடுப்புகள் வசதியாயிருக்கும். அடுப்பில் துளைகளையுடைய பலதட்டுகள் உள்ளன. புனலைத் துளையில் செருகி வைக்க வசதியாயிருக்கும்.



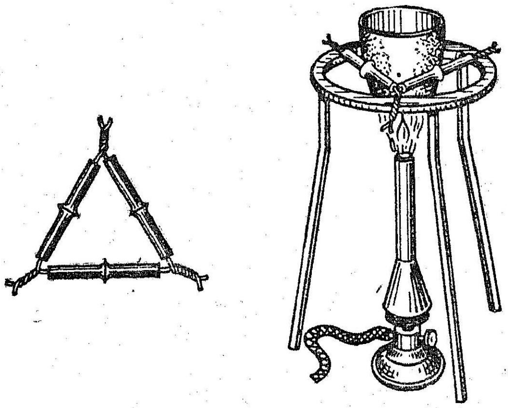
படம் 21. வெப்பமின் கட்டுப்படுத்தியுடன் மின் உலர்த்தி அடுப்பு

வீழ்படிவை அன்றைக்கே சுடாமற் போனால், உலர் அடுப்பில் வைக்க வேண்டியதில்லை. ஏனெனில் சாதாரண வெப்ப நிலையிலேயே உலர்ந்துவிடும்.

வீழ்படிவுகளைப் பீங்கான் அல்லது பிளாட்டின மூசைகளில் சுடுவது வழக்கம். சுடுவதற்கு முன்னர், காலி மூசையின் எடை தெரிந்திருக்கவேண்டும். சுடும்பொழுது அதன் எடை மாறாமலிருக்கவேண்டும். ஆகவே, மூசையை முதலில் மாறா எடைக்குச் சூடு காட்டவேண்டும். அதாவது அதன் எடை மாறாமலிருக்கும்வரை.

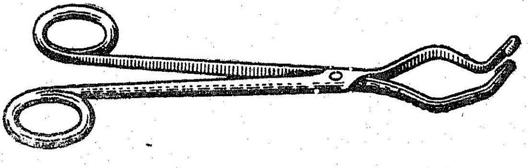
பின்னால் வீழ்படிவைச் சுடும் சூழ்நிலைகளில்தான் முதலில் மூசையைச் சூடுகாட்டவேண்டும். பகுப்பாய்வு செய்வதற்கு நீண்ட

நேரத்திற்கு முன்னுல் இதைச் செய்யவேண்டும். சுத்தமானதும், நன்ருக உலர்ந்ததுமான மூசையை ஒரு பீங்கான் முக்கோணத்தில் வைத்து இதை முக்காலியின்மேல் வைக்கவேண்டும் புன்சன் அடுப்பின் நீல நிறச்சுடர் மூசையின் அடிபாகத்தின்கீழ்ச் சுமார் ஐந்தாறு மி. மீட்டர்களில் அமையும்படி வைத்துச் சூடு காட்ட வேண்டும் (படம். 22). வாயு அடுப்புகள் எரியும்பொழுது காற்று வழங்குவது எச்சரிக்கையுடன் செய்யப் படவேண்டும். அதிக அளவுகாற்று புகுந்து விட்டால் சுடர் கீழ்நோக்கி அடிக்கும்; அல்லது அணைந்து விடும். குறைவாக இருந்தால் புகையுடன் கூடியதும் தாழ்ந்த வெப்பநிலையுள்ளதுமான சுடர் கிடைக்கும்.



படம் 22. பீங்கான் முக்கோணமும், மூசையைச் சுடுதலும்

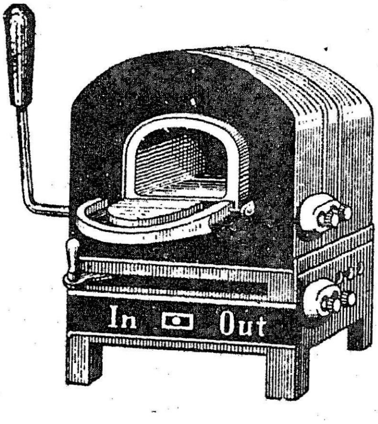
சுமார் 15 முதல் 20 நிமிடங்கள் பொறுத்து அடுப்பை அணைத்துவிட வேண்டும். சூடான மூசையைக் காற்றில் ஓரிரண்டு நிமிடங்கள் குளிர விட்டுப், பிறகு முடிவாகக் குளிரவிடுவதற்கு உலர்த்தியில் (படம் 5) வைக்கவேண்டும். இப்படிச் செய்தால் குளிர்ச்சியடையும் பொழுது ஆவியை உறிஞ்சி எடைகூடாமல் இருக்கும். உலர்த்தியின் மூடியைப் பக்கவாட்டில் நகர்த்தி (மேலே தூக்கக்கூடாது) எடுக்க வேண்டும். பிறகு மூசையிடுக்கியைக் (படம் 23) கொண்டு மூசையைத் தூக்கி உலர்த்தியில் உள்ள பீங்கான் தட்டிலுள்ள குழிகளில் ஒன்றில் வைக்கவேண்டும். உலர்த்தியின் மூடியை உடனே அதனிடத்தில் வைக்காமல் சில நிமிடங்கள் பொறுத்துத்தான் மூடவேண்டும். இப்படிச்செய்யாவிட்டால் உலர்த்தியினுள் காற்றழுத்தம் குறைந்து, பிறகு மூடியை நகர்த்துவதும் திறப்பதும் முடியாமலும் போகலாம். பிறகு, மூசையுடன் உலர்த்தியைத்



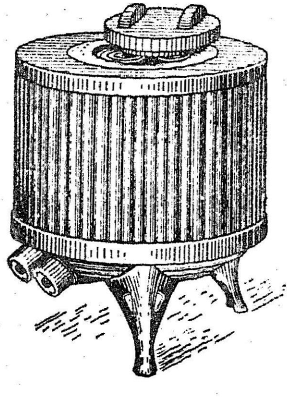
படம் 23. மூசைக்குறடு

தராசு அறைக்கு எடுத்துக்கொண்டுபோய்ச் சுமார் 20 முதல் 25 நிமிடங்கள்வரை அறையின் வெப்பநிலைக்கு மூசை குளிர்ச்சியடையும்படி விட்டு வைத்து நிறுத்தால்தான் சரியான எடை கிடைக்கும்.

மூசையை நிறுத்து, எடையைக் குறித்துக்கொண்டு மீண்டும் மூசையைச் சூடுகாட்டி, உலர்த்தியில் குளிரவிட்டு, எடை காண வேண்டும். இரண்டாவது கண்ட எடைக்கும், முதலில் கண்ட எடைக்குமுள்ள வேறுபாடு 0·0002கி. அளவுக்குக் குறைவாக இருப்பின், மூசையின் எடை மாறா எடை எனக் கொள்ளலாம். இல்லாவிடில், சூடாக்குவது, குளிரவிடுவது, நிறுத்தெடுப்பது ஆகிய செயல்களை மாறா எடைவரும்வரை, மீண்டும் மீண்டும் செய்ய வேண்டும். தொடர்ச்சியாகக் கண்ட எடைகளை, அவை சமமாயிருந்தாலும், ஆய்வுக்கூட நோட்டுப் புத்தகத்தில் குறிக்க



படம் 24. மூட்டவெப்ப உலை



படம் 25. மூசை உலை

வேண்டும். பலவேளைகளில் வீழ்படிவுகளை வாயு அடுப்புகளில் சுடுவதைவிட, மின்னடுப்புகளில் சுடுவது விரும்பத்தக்கதாகும். பொதுவாக ஒரே நேரத்தில் 12 முதல் 25 மூசைகள் கொள்ளக் கூடிய மூட்ட வெப்ப உலை (muffle furnace) (படம் 24) அல்லது குறைந்த மின்னாற்றலைப் பயன்படுத்தக்கூடியதும் ஒரே ஒரு மூசையை மட்டும் கொள்ளக்கூடியதுமான மூசை உலை (படம் 25) பயன்படுத்தப்படுகிறது. பீங்கான் தாங்கியின்மேல் சுற்றப்பட்ட உயர்ந்த மின் தடைக் கம்பிகளின் காரணமாக, மின் உலைகளில் உயர்ந்த வெப்பநிலைகளை அடையலாம். நைக்ரோம் கம்பியைப் பயன்படுத்திச் சுமார் 800 முதல் 1000°Cவரையும், தனிச்சிறப்புள்ள

கலப்பு உலோகக் கம்பிகளைப் பயன்படுத்திச் சுமார் 1100 முதல் 1200° C செ.கி. வெப்பநிலையை அடையலாம். உலோகக் கம்பிகளுக்குப் பதிலாகச் சிலிட் தண்டுகளைப் (Silit rods) பயன்படுத்திச் சுமார் 1350 முதல் 1400° செ.கி வெப்பநிலைவரை சிலிட் உலைகளில் அடையலாம். மூட்ட வெப்ப உலைகளை வெப்ப நிலைகளைச் சீராக்கிக் கட்டுப்படுத்துவதற்கு, மாறியல் தடைகள் வழியாக மூலமின் வழங்கியுடன் பொருத்தப்படும். சில உலைகளில் வெப்ப நிலைகளைத் தனக்குத் தானே கட்டுப்படுத்திக்கொள்ளும் விசை பொருத்தப்பட்டிருக்கும். பகுப்பாய்வில் கிடைத்த வீழ்படிவை மூட்ட வெப்ப உலையில் (அல்லது மூசை உலை) சுட வேண்டுமானால் வெற்று மூசையை அதே உலையில்தான் சூடு காட்டவேண்டும்.

சுடும் கலை நுணுக்கம் (Ignition Technique)—வடிதாளிலுள்ள வீழ்படிவுகளைச் சுடுதல்: புனலிலிருந்து வடிதாளை ஒரு கூரான கண்ணாடித் தண்டின்மூலம் எடுத்து (அல்லது சுத்தமான பல்குத்தும் இறகைக் கொண்டு), வீழ்படிவு முழுவதையும் காகிதம் மூடிக்கொள்ளும்படியாக வடிதாளின் விளிம்புகளை மடக்கி முன்பே எடை கண்டு வைத்திருக்கும் மூசையில் பொட்டலத்தின் நுனி மேற்பக்கமிருக்கும்படி வைக்கவேண்டும்.

மேலே சொன்ன எல்லாச் செயல்களையும், வீழ்படிவு சிதறாமலும் காற்றில் பறப்பதால் இழப்பு ஏற்படாமலும் இருக்க எச்சரிக்கையுடன் செய்யவேண்டும். வடிதாளை மூன்று மடிப்புகளுள்ள பக்கத்தில் வெளிப்புறமாகத் தொட்டுத் தூக்க வேண்டும். நுண்ணிய தூளாவதால் ஏற்படும் இழப்பு ஏற்படாமலிருக்க, வடிதாளைச் சற்று ஈரமாயிருக்கும்பொழுதே புனலிலிருந்து எடுத்துவிட வேண்டும்.

மூசையை அதிலுள்ள வீழ்படிவுடன், பீங்கான் முக்கோணத்தின்மேல் வைத்து, அதை முக்காலியின்மேல் வைத்துச், சிறு சுடரைக் கொண்டு சீராகவும் எச்சரிக்கையுடனும் சூடேற்ற வேண்டும். முதலில் வடிதாள் முழுதும் உலர்ந்து, பிறகு தீப்பற்றிக் கொள்ளாமல் கருகி (தீப்பற்றி எரிந்தால் சுடருடன்கூட வீழ்படிவின் நுண்ணிய துகள்கள் காற்றில் பறந்து விடும்) விடும். வடிதாள் தீப்பிடித்து எரிந்தால், அடுப்பை எடுத்துவிட்டுச் சுடர் அணையும்படி விடவேண்டும் (ஆனால் அதை வாயால் ஊதி அணைக்கக் கூடாது). வடிதாள் கருகி, புகைவது நின்றபிறகு, அடுப்பின் சுடரைச் சீராக உயர்த்தவேண்டும். சுடரின் மத்தியிலுள்ள நீலநிறச் சுடர், மூசையின் அடிப்பாகத்தைத் தொடாமல்

பார்த்துக்கொள்ளவேண்டும். இந் நிலையில், காற்று நன்ருக உள்புகுவதற்கு வசதியாக, மூசையைச் சற்றுச் சாய்ந்த நிலையில் வைத்து, மூசையின் உள்பக்கத்தில் படிந்திருக்கும் கரிப்படிவு எரிந்து போவதற்கும், வடிதாளை முழுமையாகச் சாம்பலாக்கு வதற்கும் ஏற்ருற்போல், மூசை இடுக்கியைக்கொண்டு அவ்வப் பொழுது சுற்றவேண்டும். கரி முழுதும் முடிந்த பிறகும் சுமார் 15 அல்லது 20 நிமிடங்கள் தொடர்ந்து சூடு காட்டவேண்டும். பிறகு, மூசையை உலர்த்திக்கு மாற்றிக் குளிரவிட்டு எடை போடவேண்டும். சுடும்பொழுது நிகழும் வேதி மாற்றங்கள் முழுமையடைந்து விட்டதை உறுதி செய்து கொள்வதற்கு மூசையை மீண்டும் 15 அல்லது 20 நிமிடங்கள் சூடு காட்டிக் குளிரவைத்து எடை போடவேண்டும். மாருத எடை கிடைக்கும் வரை இப்படித் தொடர்ந்து செய்யவேண்டும்

மின்உலையைப் பயன்படுத்தும்பொழுது, முதலில் வாயு அடுப்பைக்கொண்டு வடிதாளைக் கருக்கவேண்டும் (அல்லது மின் வெப்பத் தகட்டின் மேல் வைத்து). புகைவது நின்ற பிறகு உலையில் வைக்கவேண்டும்.

வீழ்படிவுகளை வடிதாளை விட்டுத் தனியாகச் சுடுதல் : கரியினு லும், வடிதாள் அரைகுறையாக எரிவதால் உண்டாகும் பொருள்களாலும் பல வீழ்படிவுகள் ஆகஸஜனிறக்கம் செய்யப் படுகின்றன. ஆகவே, அப்படிப்பட்ட வீழ்படிவுகளுக்கு மேலே விவரித்த முறைகளைக் கையாள முடியாது. இங்கு வீழ்படிவு முழுவதையும் ஒரு வழுவழுப்பான தாளுக்கு மாற்றி, வடிதாளை மூசையில் சுட்டு, பிறகு வீழ்படிவை மூசைக்கு மாற்றிச் சுட வேண்டும்.

நடைமுறையில், வீழ்படிவு முழுவதையும் மாற்ற முடியாத காரணத்தால், இம்முறை சிக்கலாகி விடுகிறது. வடிதாளில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் சிறு அளவு வீழ்படிவு வடிதாளைச் சுட்டுச் சாம்பலாக்கும்பொழுது ஆக்ஐஸினிறக்கப்படுகிறது. ஆகவே, வீழ்படிவுத்திரளை மூசையிலிடுவதற்கு முன்னுல், மூசையிலுள்ள பொருளைப் பொறுத்தமான வினைச்செயலியைச் சேர்த்துத் தேவை யான சேர்மமாக மாற்றவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, வெள்ளி யாக ஒரு பகுதி ஆக்சிஜனிறக்கப்பட்ட AgCl உடன் HNO_3 மற்றும் HCl ஆகிய அமிலங்களைச் சேர்க்கவேண்டும். கீழ்க்கண்ட வேதி வினைகள் நிகழ்கின்றன.

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + H_2O + NO_2\uparrow$$
$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

மிகுதியாயுள்ள அமிலங்களை ஆவியாக்கி விலக்கிவிடவேண்டும். மிகுதியாயுள்ள வீழ்படிவை மூசையிலிட்டுச் சுடவேண்டும்[1].

வீழ்படிவை மாறாத எடைக்கு உலர்த்துவதன்மூலம் இச் சிக்கல்களையெல்லாம் அகற்றவிடலாம். இவ் வேளைகளில் வடிதாள்களுக்குப் பதிலாக, கண்ணாடி வடிமூசைகள் பயன்படுகின்றன (பிரிவு29). அதே வெப்ப நிலையில் மூசையின் மாறாத எடையையும் காணவேண்டும்.

இம்முறை வேறு ஒரு காரணத்தினாலும் வசதியானதென்று சொல்லலாம். ஏனெனில், மிகவும் வசதியான நிறுக்கும் பொருள் அங்குக் கிடைத்து விடுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ வீழ்படிவைச் சுட்டு, CaO ஐ நிறுக்கும் பொருளாகக் கொண்டால், அது CO_2 ஐயும் நீராவியையும் உறிஞ்சுவதால் நிறுப்பது கடினம். கண்ணாடி மூசையில் வைத்து மாறாத எடைக்கு உலர்த்துவதால் (குறைந்த வெப்பநிலையில்) சுடுதலைத் தவிர்க்கலாம். இங்கு நிறுக்கப்படும் பொருள் - CaO அல்ல. ஆனால் $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ஆகும். மேற்சொன்ன பண்புகள் இதற்குக் கிடையா, மேலும் அதன் மூலக்கூறெடை எண்ணும் அதிகமாகும்.

AgCl வீழ்படிவை மாறாத எடைக்கு உலர்த்துவது, அதைச் சுடுவதைவிட மேலானது என்பதற்கு வேறொரு காரணம், சுடும்பொழுது AgCl பிரிந்து விடுகிறது. AgClஐ உலர்த்தினால் இந்த அபாயம் இல்லை.

32. எடையறி பகுப்பாய்வு முடிவுகளைக் கணக்கிடுதல் (Calcuation of Gravimetric Results)

வீழ்படிவு செய்யும் பகுப்பாய்வுகளில், தராசில் நேரடியாக நிறுக்கும் பொருள் நாம் எடையளவு காணவேண்டிய பொருளாக அனேகமாக இருக்காது. ஆனால், நாம் நிறுக்கும் பொருளின் எடைக்குச் சமமான எடையுள்ள மற்றொரு பொருளின் எடையளவு தான் காணவேண்டியதாகும். எடுத்துக்காட்டாக, பேரியம் குளோரைடில் உள்ள பேரியத்தை எடையளவு செய்யும் பொழுது, நிறுக்கப்படும் பொருள் பேரியத் தனிமம் அன்று. ஆனால் அதன் சேர்மமான $BaSO_4$ ஆகும். இது பகுப்பாய்வில் கிடைத்த வீழ்படிவாகும். இதே போன்று, கால்சியத்தை எடை-

1 அல்லது துல்லியமாகப் பார்த்தால், குடு காட்டி உருக்கவேண்டும் (AgCl உயர்ந்த வெப்ப நிலைகளில் பிரிந்து விடுகிறது.)

யளவு காணும் பொழுது CaO அல்லது $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ஆகவும் மக்னிசியத்தை, $Mg_2P_2O_7$ ஆகவும் நிறுப்பது வழக்கம்.

ஆகையால் ஆய்வு செய்து முடிந்த பிறகு, எடையள்வு காண வேண்டிய பொருளின் எடையை நிறுத்த பொருளின் எடையி லிருந்து கணக்கிட வேண்டும் (நிறுக்கும் பொருளின் எடையை. வீழ்படிவுடன் மூசையின் மாறாத எடையிலிருந்து வெற்று மூசையின் மாறாத எடையைக் கழித்து அடையலாம்).

எல்லாக் கணக்கீடுகளையும் கீழ்க்கண்டபடி விகித சமமுறை யில் கணக்கிடலாம்.

$$M_w : M_d$$

$$a : x$$

இங்கு M_d என்பது, எடையளவு காணவேண்டிய பொருளின் அணு எடை எண்; அல்லது மூலக்கூறெடை எண் ஆகும். M_w என்பது, நிறுக்கும் பொருளின் மூலக்கூறெடை எண். 'a' என்பது பகுப் பாய்வில் கண்ட நிறுக்கப்படும் பொருளின் எடையாகும்.

எடுத்துக்காட்டுகள் : AgCl வீழ்படிவின் எடை 0·1290 கி. குளோரின் எடையைக் கணக்கிடு. விகிதசம முறையில்

$$AgCl : Cl$$

$$143{\cdot}3 : 35{\cdot}45$$

$$0{\cdot}1290 : x$$

$$x = 0{\cdot}129 \times \frac{35{\cdot}45}{143{\cdot}3} = 0{\cdot}03192 \text{ கி.}$$

இவ்வாறே, 0·3515.கி எடையுள்ள $Mg_2P_2O_7$-ல் உள்ள Mg ஐக் கணக்கிட

$$Mg_2P_2O_7 : 2Mg$$

$$222{\cdot}6 : 2 \times 24{\cdot}31$$

$$0{\cdot}3515 : x$$

$$x = 0{\cdot}3515 \times \frac{2 \times 24{\cdot}31}{222{\cdot}6} = 0{\cdot}07676 \text{ கி.}$$

0·3515 கி. $Mg_2P_2O_7$ ஐக் கொடுக்கும் $MgSO_4 \cdot 7HO_2$-ன் எடையைக் கணக்கிட வேண்டுமானால், கீழ்க்கண்ட விகிதசமம் கிடைக்கும்.

$$222{\cdot}6 : \times 246{\cdot}5$$

$$0{\cdot}3515 : x$$

$$x = 0{\cdot}3515 \times \frac{2 \times 246{\cdot}5}{222{\cdot}6} = 0{\cdot}7782 \text{ கி.}$$

x என்னும் எழுத்தால் காட்டப்பட்ட அளவீடு செய்ய வேண்டிய பொருள் இரண்டு காரணிகளின் பெருக்குத் தொகை என்பதை மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் காணலாம். இவற்றில் ஒன்றுன பகுப்பாய்வில் கண்ட வீழ்படிவின் எடை (a), மூலமாதிரிப் பொருள் எடையைப் பொறுத்து மாறக்கூடிய தாகும். மற்ருரு காரணி, அளவீடு காணவேண்டிய பொருளின் மூலக்கூறெடை எண்ணுக்கும் வீழ்படிவின் (நிறுக்கப்படும் பொருள்) மூலக்கூறெடை எண்ணுக்குமுள்ள விகிதம் ஆகும். இக் காரணி மாதிரியின் எடையைப் பொறுத்ததன்று, ஒரு தடவை கணக்கிடப்பட்டு எப்பொழுதும் பயன்படுத்தப்படும் ஒரு மாறிலி யாகும். இக் காரணிக்குப் பகுப்பாய்வுக் காரணி அல்லது மாற்றி விடும் காரணி எனப் பெயர். இதை F என்னும் எழுத்தால் கட்டலாம்.

$$x = aF \qquad \ldots \qquad (1)$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

நிறுக்கும் பொருள் அல்லது அளவீடு காணவேண்டிய பொருள் ஆகியவை மாருமலிருக்கும்வரைதான் F மாறிலியா யிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, எத்தனைத் தடவை $Mg_2P_2O_7$ வீழ் படிவின் எடையிலிருந்து Mg-ன் எடையைக் கணக்கிடினும், பகுப்பாய்வில் கண்ட வீழ்படிவின் எடையை அதே விகிதத்தால் தான் எப்பொழுதும் பெருக்கவேண்டும்.

$$F = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \times 24{\cdot}31}{222{\cdot}6} = 0{\cdot}2183$$

இருப்பினும், பகுப்பாய்வு செய்யப்படும் ஒரு பொருளிலுள்ள $MgSO_4 7H_2O$ -ன் எடையைக் கணக்கிட வேண்டுமானல், மாற்றும் காரணி வேருகத்தான் இருக்கும்.

$$F = \frac{2(MgSO_4{\cdot}7H_2O)}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \times 246{\cdot}5}{222{\cdot}6} = 2{\cdot}175$$

மாற்றும் காரணியைக் கணக்கிடுவதற்குக் கீழ்க்கண்டவற்றை மாணவன் மனத்திலிருத்தவேண்டும். (1) எடையளவு காண வேண்டிய பொருளின் மூலக்கூறெடை எண் அல்லது அணு எடை எண்ணை, நிறுக்கப்படும் பொருளின் மூலக்கூறெடை எண்ணல் வகுக்கவேண்டும். அதாவது,

$$F = \frac{Md}{Mw}$$

(2) மூலக்கூறெடை அல்லது அணு எடை எண்களைப் பொருத்தமான குணகத்துடன் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். அப்பொழுதுதான் சமானமான அளவுகளில் இருக்கும். அதாவது அளவீடு காணவேண்டிய தனிம அணுக்கள் அவற்றில் சமமான எண்ணிக்கையில் இருக்கவேண்டும்.

மேற்குறித்த எடுத்துக்காட்டுகளில், Fஐக் கணக்கிடும்பொழுது Mg-ன் அணு எடை எண்ணை (அல்லது $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ -ன் மூலக்கூறெடை எண்) இரு மடங்காக்க வேண்டும். ஏனெனில், $Mg_2P_2O_7$ மூலக்கூறில் இரண்டு Mg அணுக்கள் உள்ளன.

மாற்றுக் காரணியின் மெய்ப்பொருளைப் புரிந்து கொள்வது எளிது. முதலாவது சமன்பாட்டில் a-ன் மதிப்பை 1 எனக் கொள்ள வேண்டும். அப்படியானால், $x = F$ ஆகவே, மாற்றுக் காரணி என்பது, ஒரு கிராம் எடையுள்ள நிறுக்கும் பொருளுக்குப் பொருத்தமான அளவீடு செய்யப்படும். பொருளின் எடையைக் கிராம் கணக்கில் காட்டும் இலக்கம் ஆகும்.

மிக முக்கியமான எடையறி பகுப்பாய்வுகளுக்குத் தேவையான மாற்றுக் காரணிகள் (மேலும் அவற்றின் மடக்கைகளையும்) வேதியியல் மேற்கோள் நூல்களில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும். மாற்றுக் காரணிகள் கணக்கீடு செய்தலை மிகவும் எளிதாக்குகின்றன. ஒரே தனிமத்தின் அளவீட்டைப் பலமுறை கண்டு பிடிக்கும் தொழில்முறை ஆய்வுக்கூடங்களில் இது பெரிதும் உதவுகிறது. ஆயினும், பகுப்பாய்வு கற்றுக் கொண்டிருக்கும் மாணவர்கள் வாய்பாடு பட்டியல்களைப் பயன்படுத்தக்கூடாது. அவர்களாகவே மாற்றுக் காரணியைக் கணக்கிட்டுக் கொள்ள வேண்டும்.

பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுது, ஒரு கரைசலிலுள்ள பொருளில் உள்ள தனிமத்தின் எடையைக் கிராம் கணக்கில், மாணவன் அடிக்கடி கணக்கிட வேண்டியதாயிருக்கும். அப்பொழுது, ஆய்வில் கண்ட வீழ்படிவின் எடையைப் பொருத்தமான காரணியால் பெருக்குவதுதான் பகுப்பாய்வு கணக்கீடு முறை எனச் சுருங்கி விடுகிறது.

செய்முறை பகுப்பாய்வுகளில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் பொருளில் ஒரு தனிம (அல்லது சேர்மம்) அளவு எந்தச் சதவீதத்திலுள்ளது என்னும் முடிவு தேவைப்படும். ஆகையால் தேவைப்படும் சதவீத அளவை p எனக் குறித்து, எடுத்துக்கொண்ட பொருளின் எடையை g எனவும் கொண்டால், கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

'g' கிராம் மூலப்பொருள் aF கிராம் எடையளவு காணப் படவேண்டிய பொருளைக் கொடுக்கிறது. 100 கி. மூலப்பொருள் p கிராம் எடையளவு காண வேண்டியபொருள்,

$$p = \frac{a\text{F} \times 100}{\text{g}} \% \qquad \cdots \qquad (2)$$

என்னும் முடிவு கிடைக்கிறது.

வீழ்படிவின் எடையை நான்கு பொருளுடைய இலக்கங்களில் எழுதியிருப்பதால், மாற்றுக் காரணி, மற்றும் ஏனைய பகுப்பாய்வு முடிவுகள் அத்தனையும் நான்கு பொருளுடைய இலக்கங்களில் தான் கொடுக்கவேண்டுமென்பதை நினைவிலிருத்த வேண்டும். (15ஆவது பிரிவு) நான்கு இலக்கங்களைக்கொண்ட மடக்கை எதிர் மடக்கை அட்டவணைகளைக் (புத்தகத்தின் இறுதியில் கொடுக் கப்பட்டிருக்கின்றன) கணக்கீடுகளுக்குப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

33. மாதிரி எடுத்தல் (Taking the Sample)

எடையறி பகுப்பாய்வு முறைகளில் வீழ்படிவாக்கும் முறையில் காணப்படும் முக்கியமான வழிவகைகளை மேலே விவரித்தோம். குறுக்கிடும் அயனிகளற்ற கரைசலைப் பகுப்பாய்வு செய்ய வேண்டுமானால், முன்பு விவரித்த ஆய்வுகளில் எல்லாம் அடங்கிவிடும். பொதுவாகப் பார்க்கும் பொழுது, வீழ்படிவு செய்வதற்கு முன்னால் கரைசலைப் பகுப்பாய்வாளரே தயார் செய்ய வேண்டும்.

அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்கு முன்னால் அனேகமாக எப்பொழுதும் சில ஆயத்த வேலைகளைச் செய்யவேண்டும். அதாவது (a) மாதிரி எடுத்தல்; (b) மாதிரியைக் கரைத்தல்; (c) பகுப்பாய்வுக்குக் கரைசலைத் தயாரித்தல்.

முதலில் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டிய மாதிரியின் எடை யைத் தீர்மானிக்கவேண்டும். மாதிரியின் எடையளவு மிகக் குறைவாக அல்லது மிகவும் அதிகமாக இருக்கக்கூடாது என்பது வெளிப்படை. அதிகமாக எடுத்துக்கொண்டால் மிக அதிகமாக வீழ்படிவு உண்டாகிவிடுமாகையால், கழுவிச் சுத்தம் செய்வது கடினம். மாறாக, மிகக் குறைவாக எடுத்தால், நிறுக்கும் பொழுதும் மற்ற பகுப்பாய்வுகள் செய்யும்பொழுதும் உண்டாகும் தவிர்க்கமுடியாத பிழைகள் கூடுதலான சதவீதத்தில் அமையும். ஆகையால் பகுப்பாய்வின் திட்பம் பெரிதும் குறைந்துவிடுகிறது.

அனுபவத்தில் பார்க்கும் பொழுது, பேரளவு பகுப்பாய்வுகளில் படிக வடிவுள்ள வீழ்படிவானால் சுமார் 0·5 கிராமும், படிக

வடிவற்ற திரளான வீழ்படிவானால் சுமார் 0·1—0·3 கிராமும் நிறுக்கும் பொருளாக இருந்தால்தான் வசதியாயிருக்குமெனத் தெரிகிறது.

பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொள்ளும் பொருளின் பண்பறி அமைப்புமட்டுமல்லாமல் பகுப்பாய்வில் அளவீடு செய்யவேண்டிய பொருளின் உத்தேசமான அளவும்கூட எல்லா வேளைகளிலும் தெரிந்தருக்கவேண்டுமென முன்னமேயே கூறப்பட்டது. ஆகவே, மாதிரியின் மிகவும் பொருத்தமான எடையைக் கணக்கிடுவது அநேகமாக எப்பொழுதும் சாத்தியம்தான். இவ்வகையான கணக்கீடுகள் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டு–1: அலுமினியத்தை Al_2O_3 ஆக அளவீடு செய்வதற்குத் தேவையான படிகாரத்தின் $KAl(SO_4)_2\,12H_2O$ எடையைக் கணக்கிடு.

வழிவகை Al^{+++}அயனி $Al(OH)_3$ வீழ்படிவாகப் படியும். இவ்வீழ்படிவு திரளாகவும் படிகவடிவற்றதாகவும் உள்ளதாகையால் வடிகட்டுவதற்கும், கழுவுவதற்கும் கடினமானது. ஆகவே நிறுக்கப்படும் பொருளின் அளவு கூடியவரை குறைந்திருப்பது (0.1கி.) நம் நோக்கமாயிருக்கவேண்டும். விகிதசமன்படி,

$$2\times 474 \text{ கி. } KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O,;\ 102\text{கி. } Al_2O_3 \text{ கொடுக்கிறது.}$$

x கி. ,, ,, 0.1கி. ,, ,,

$$x=\frac{0\cdot 1\times 948}{102}\approx\frac{0\cdot 1\times 900}{100}\approx 0.9 \text{ கி.}$$

கணக்கீட்டில் கண்ட எடையளவுள்ள பொருளைச் சற்றும் குறையாமல் கூடாமல் நிறுக்க முயல்வது பைத்தியக்காரத்தனமாகும். இக் கணக்கீடு தோராயமானதாகையால், எடுத்துக்கொள்ளும் அளவும் சுமாராகத்தானிருக்கவேண்டும். ஆனால் நிறுப்பதைத் துல்லியமாகச் செய்ய வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டு–2 : சுமார் 60–67% வரை காரீயமுள்ள பாப்பிட் என்னும் உலோகக் கலவையில், உள்ள காரீயத்தை, $PbSO_4$ ஆக வீழ்படிவு செய்து கணக்கீடு செய்ய எவ்வளவுக் கலவையை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டுமெனக் கணக்கிடு.

வழிவகை: முதலில், பொருத்தமான அளவு $PbSO_4$ ஐக் கொடுக்கக்கூடிய காரீய உலோகத்தின் எடையளவைக் கணக்கிடு

வோம். இவ் வீழ்படிவு படிக வடிவுள்ளதாகையால், கீழ்க்கண்ட விகிதசமம் கிடைக்கிறது.

207கி. காரீயம் 303.0கி. $PbSO_4$ ஐக் கொடுக்கும்

x கி. ,, 0.5கி. ,, ,,

$$x = \frac{207 \times 0.5}{303}$$

சராசரி (66%) அளவு காரீயத்தைக் கொண்டுள்ள கலவையில், தேவையான அளவு (x) கிராம் காரீயத்தையுடைய கலவையின் எடையளவைக் (y) கணக்கிடவேண்டும்.

66கி. Pb 100கி. கலவையில் உள்ளது

xகி. ,, yகி. ,, ,,

$$y = \frac{100x}{66} = \frac{207 \times 0.5 \times 100}{66 \times 303} \approx \frac{200 \times 0.5 \times 100}{70 \times 300} \approx 0.5\text{கி.}$$

மாதிரியை எந்த அளவு திட்பமாக நிறுப்பது? மொத்தத்தில் அனுமதிக்கப்பட்டுள்ள அளவு பிழையைவிட இச் செயலில் உள்ள பிழை அதிகரித்துவிடக்கூடாது. மொத்த அளவீட்டில் சாதாரணமாக 1%-ல் பத்தில் இரண்டு அல்லது பத்தில் மூன்று அளவு பிழை காணப்படுமாதலால், இங்கு மாதிரியை நிறுக்கும்பொழுது பிழை சுமார் 0.1%க்கு மேல் போகக்கூடாது. சிறு மாதிரிப் பொருளைப் பகுப்பாய்வுத் தராசில் நான்கு தசாம்ச இலக்கங்கள்வரை நிறுக்க வேண்டுமெனத் தெரிகிறது. பெரிய மாதிரிப் பொருள்களைச் (சுமார் 10கிராமும் அதற்கு மேலும்), சாதாரணத் தராசில் 0.01கி. துல்லிய அளவுக்கு நிறுக்கலாம். மாதிரியைக் கடிகாரக் கண்ணாடி அல்லது நிறுக்கும் பாட்டில், அல்லது சோதனைக் குழாயில் வைத்து நிறுக்கவேண்டும்.

மாதிரிப் பொருளை நிறுக்கும் கலை நுணுக்கம்—முதல்முறை: காலியான கடிகாரக் கண்ணாடியை (அல்லது நிறுக்கும் பாட்டில்) முதலில் எடைபோடவேண்டும். தேவையான அளவுக்குப் பகுப்பாய்வு செய்யப்படவேண்டிய பொருளை அதில் போட்டு மீண்டும் எடை காணவேண்டும். இவ்விரு எடைகளின் வேறுபாடுதான் மாதிரியின் எடையாகும். கரைக்கப்படவேண்டிய கண்ணாடிக் குவளையில் நிறுக்கப்பட்ட பொருளை எச்சரிக்கையுடன் மாற்ற வேண்டும். கண்ணாடிப் பாட்டிலின் உள்பக்கத்தில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் துகள்களை கழுவு குடுவையிலிருந்து நீர்த்தாரையால்

கழுவிக் குடுவையில் விடவேண்டும் (அல்லது மெல்லிய தூரிகையால் துடைத்து எடுக்கவேண்டும்).

இரண்டாவது முறை: தேவையான அளவு பொருளை ஒரு கடிகாரக் கண்ணுடியில் வைத்து எடை காணவேண்டும். எச்சரிக்கையுடன் பொருளை ஒரு கண்ணுடிக் குவளையில் கொட்டிவிட்டு, அதில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் துகள்களுடன் கடிகாரக் கண்ணுடியை மீண்டும் எடை காணவேண்டும். இரு எடைகளுக்குமுள்ள வேறுபாடு, மாதிரிப் பொருளின் எடையாகும். ஒரே பொருளின் பல மாதிரிகள் தேவையானுல் இம் முறை வசதியாயிருக்கும். போதுமான அளவுக்கு இப் பொருள்களைப் பல சோதனைக் குழாய்களில் (அல்லது நிறுக்கும் பாட்டில்) எடுத்துக்கொண்டு, அவற்றை ஒவ்வொன்ருக எடை போடவேண்டும். எடை காணப்பட்ட ஒவ்வொரு குழாயிலுள்ள பொருளையும் எச்சரிக்கையுடன் தனித் தனி கண்ணுடிக் குவளைகளில் கொட்டிவிட்டு, காலியான குழாய்களை ஒவ்வொரு தடவையும் எடை போடவேண்டும்.

34 கரைத்தல் : உருக்குதல் (Dissolution-Fusion)

ஒரு மாதிரியை நிறுத்து எடுத்தவுடன் கரைக்கவேண்டும். (அல்லது பிரித்து விடவேண்டும்). சாதாரணமாகக் கரைப்பான்களாவன: நீர், அமிலங்கள் (அல்லது அமிலக் கலவைகள்), காரங்கள் அல்லது ஆக்ஸிஜனேற்றிகள்; மற்ற பிற.

எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் பொருள் நீரிற் கரைந்தால் நீரில் கரைத்துவிடவேண்டும் அளவுக்கு மீறிய நீராற் பகுப்பு நேருமென எதிர்பார்த்தால் அமிலத்தைக் கலக்கவேண்டும். நீரிற்கரையாவிடின் மற்ற கரைப்பான்களைப் பயன்படுத்தவேண்டும். அல்லது உருக்குதலும் தேவைப்படலாம். குறிப்பிட்ட வினை செயலியைச் சேர்ப்பதாலுண்டாகும் வினைகளுக்கும், உருவான சேர்மங்களின் கரைதிறன்களுக்கும் பொருத்தமான பண்பறி பகுப்பாய்வுகளைக் கொண்டு தொடக்கத்திலேயே கரைப்பானைத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டாக, காரீயக் கலவையைக் கரைக்க நைட்ரிக் அமிலம்தான் பயன்படுத்தப்படவேண்டும். ஹைட்ரோகுளோரிக் அல்லது சல்ஃபூரிக் அமிலங்களைப் பயன்படுத்தக்கூடாது. ஏனெனில், $PbCl_2$, $PbSO_4$ ஆகியவை நீரிற் கரையமட்டா, மாருக, வெள்ளீயத்தைக் கரைக்க நைட்ரிக் அமிலம் பயன்படாது. ஏனெனில், அரிதிற் கரையும் மெட்டாஸ்டானிக் அமிலம் $(H_2SnO_3)_5$ உண்டாகிறது.

$CaCO_3$ ஐக் கரைக்க HCl மிகவும் வசதியானது. H_2SO_4 பயனற்றது. ஏனெனில், அரிதிற் கரையும் $CaSO_4$ உண்டாகிவிடும். இங்கு HNO_3 ஐ அல்லது இரஜத் திராவகத்தைப் (ஒரு பரும அளவு அடர் HNO_3 உம், 3 பரும அளவு அடர் HCl_2 உம் சேர்ந்த கலவை) பயன்படுத்துவதில் அர்த்தமில்லை. ஏனெனில், இங்கு ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்கவினை இருக்க முடியாது. இருப்பினும், இயற்கையாகக் கிடைக்கும் சல்ஃபைடு கனிமத்தைப் பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுது, கந்தகத்தை, SO_4^{--} அயனிகளாக மாற்றுவதற்கு ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை (HNO_3+HCl கலவையைப் போன்று) பயன்படுத்தவேண்டும்.

கரைப்பானைத் தேர்ந்தெடுக்கும் பொழுது பகுப்பாய்வில் பின்னால் வரப்போகும் வினைமாற்றங்களையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, அலுமினிய உலோகக் கலவைகளை அமிலங்களிலும் கரைக்கலாம்; காரங்களிலும் கரைக்கலாம். இருப்பினும் அவற்றைக் காரங்களில் கரைப்பதுதான் வசதியானது. ஏனெனில் அப்பொழுதுதான் உலோகக் கலவையிலுள்ள Mg, Cu. Mn, Fe, Ca, போன்ற உலோகங்கள் கரையாமல் நிற்பதால் வடிகட்டி நீக்கிவிட முடியும். Al, Zn போன்ற உலோகங்கள் (AlO_2^{--}, ZnO_2^{--} அயனிகள் உண்டாவதால்) கரைந்து நிற்கும்.

இதே போன்று இரும்பு அல்லது எஃகில் உள்ள கந்தகத்தை அளவீடு செய்யும்பொழுது, HCl அல்லது HNO_3 கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தப்படலாம். அளவீடு செய்யப் பயன்படுத்தும் முறையைப் பொறுத்துத் தேர்ந்தெடுக்கும் முறை அமையும் கந்தகத்தை, H_2S வாயுவாகப் பிரிக்கும்பொழுது, HNO_3, அமிலம் H_2S வாயுவை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்வதால் அதைப் பயன்படுத்தக்கூடாது. இரும்பு (அல்லது எஃகு) மாதிரியை, HCl-ல் (அல்லது H_2SO_4) கரைக்கவேண்டும். மாறாக, கந்தகத்தை $BaSO_4$ ஆக வீழ்படிவு செய்து அளவிடத் திட்டமிட்டால், கந்தகம் முழுவதும் SO_4^{--} நேர் அயனிகளாக மாற்றப்படவேண்டுமாகையால் HNO_3 ஐத்தான் பயன்படுத்த வேண்டும். H_2SO_4 அல்லது HCl அமிலங்களைப் பயன்படுத்த முடியாது.

ஒரு பொருளை அமிலத்தில் கரைக்கும்பொழுது, வாயுக்கள் (CO_2, H_2, H_2S போன்றவை) வெளியேறும்பொழுது அவற்றுடன் நுண்ணிய கரைசல் துளிகளைக் கொண்டு செல்லலாம். இதனால் பொருள் இழப்பு ஏற்படும். ஆகவே, கரைப்பதை எச்சரிக்கையுடன் செய்யவேண்டும். பொருளைக் கரைக்கும் கண்ணாடிக்

குவளையை, கடிக்காரக் கண்ணுடியால் மூடிவிடவேண்டும். கரைத்தல் முடிந்தவுடன், கடிகாரக் கண்ணுடிக்கடியில் படிந் திருக்கும் திரவத் துளிகளைக் கழுவு குடுவையிலிருந்து ஊசிபோல் வரும் நீர்த்தாரையைக் கொண்டு கழுவி நீர்க் குவளையிலிறங்கும் படி விடவேண்டும். நீண்ட கழுத்தையுடைய குடுவையில் பொருளைக் கரைத்திருந்தால், குடுவையின்மேல் ஒரு புனலை வைத்துத் திரவத் துளிகள் வெளியேருமல் பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும். பொருத்தமான கரைப்பான் கிடைப்பது எப் பொழுதும் சாத்தியமில்லை. சில வேளைகளில் பொருத்தமான இளக்கியுடன் பொருளைச் சேர்த்துச் சூடுகாட்டி உருக்கி, பிரித்து, கரைத்து அளவிடப்படவேண்டிய பொருள் கரைசலிலிருக்கும் படி செய்யவேண்டும். உருக்கும்பொழுது புதுப் பொருள்கள் உண்டாகும். மூலப்பொருள் நீரிற் கரையாவிடினும் இப் பொருள் கள் நீரில் அல்லது அமிலத்தில் கரையும். பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக் கொண்டிருக்கும் பொருளைப் பொறுத்த பல வகையான இளக்கிகள் பயன்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, அமிலத்தில் கரையாத Al_2O_3 வகையை, அமில இளக்கி அல்லது கார இளக்கி யுடன் சேர்த்து உருக்கிக் கரையும் வகையாக மாற்றலாம். Al_2O_3 -ன் ஈரியல்புள்ள தன்மையால் இது சாத்தியமாகியது.

காரத்துடன் சேர்த்து உருக்கும்பொழுது கீழ்க்கண்ட வினை நிகழ்கிறது,

$$Al_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$$

$KHSO_4$ஐ அமில இளக்கியாகச் சேர்த்து உருக்கினுல் கீழ்க் கண்ட மாற்றம் ஏற்படுகிறது.

$$6KHSO_4 \rightarrow 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3SO_3$$
$$Al_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$$

$$\overline{Al_2O_3 + 6KHSO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O\uparrow}$$

பல வகையான பல்லிணை சிலிசிக் அமிலங்களின் உப்புகளான சிலிக்கேட்டுகளின் பொதுவாக வாய்பாடு $m\mathrm{SiO_2}\cdot n\mathrm{H_2O}$ ஆகும். இவற்றை $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ கலவையுடன் சேர்த்து உருக்கினுல் நீரிற் கரையும் பொருள் கிடைக்கும். இப் பொருள்களைத் தனியே பயன்படுத்தாமல் கலவையாகவே பயன்படுத்த வேண்டும். ஏனெனில், கலவையான உருகுநிலை தனிப் பொருளி னுடையதைவிடக் குறைவு.

சிலிக்கேட்டிலுள்ள அமில ஆக்சைடான SiO_2ஐ, CO_2ஐக் கொண்டு இடப்பெயர்ச்சி செய்வதற்குத்தான் பொருளை

உருக்க வேண்டியதாயிற்று. இருப்பினும், இவ்வகையில் உருவான கார்பொனேட்டுகள் உயர்ந்த வெப்பநிலையில் பிரிந்து, உலோக ஆக்சைடாகவும் சோடியம் சிலிக்கேட்டுப் பொட்டாசியம், சிலிக் கேட்டு ஆகிய பொருள்களாகவும் மாறிவிடுகின்றன.[1]

எளிதிற்கரையாத $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ ஆகியவற்றையும், K_2CO_3, Na_2CO_3 கலவையுடன் சேர்த்து உருக்கி, அவ்வுலோகக் கார்பொனேட்டுகளாக மாற்றுவது வழக்கம்.

Cr_2O_3 அல்லது குரோம் அயர்ன் கனிமம் ($FeO.\ Cr_2O_3$) போன்ற பொருள்களைக் கரைக்க வேண்டுமானால், ஆக்ஸிஜனேற்ற இளக்கியைப் பயன்படுத்தி Cr^{III} ஐ Cr^{IV} ஆக மாற்றுவது வழக்கம். இக் காரணத்திற்காகப் பயன்படும் இளக்கிகளில், $NaNO_3+Na_2CO_3$ கலவை மற்றும் Na_2O_2 போன்றவையாகும்.

பல வகையான பொருள்களால் செய்யப்பட்ட மூசைகள் உருக்குவதற்குப் பயன்படுகின்றன. பிளாட்டினம் மூசைகள் உயர்ந்த வெப்ப நிலையிலும் உருகா. இம் மூசைகள் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. குறிப்பாகச் சிலிக்கேட்டுகளை உருக்குவதற்கு இவைதாம் பயன்படும். ஆக்ஸிஜனேற்றும் இளக்கிகளும் காரங்களும் பிளாட்டினத்துடன் வினைபுரியமென்பதையும், சில உலோகங்கள் அதனுடன் உலோகக் கலவையுண்டாக்குமென்பதையும் நினைவிலிருத்த வேண்டும் ஆகையால், பிளாட்டின மூசையின் பயன் கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது. இதற்கு மாறாக, கார இளக்கிகளுடன் உருக்குவதற்கு வெள்ளி மூசைகளும் ஆக்ஸிஜனேற்ற இளக்கிகளுடன் உருக்குவதற்கு இரும்பு அல்லது நிக்கல் மூசைகளும் பயன்படுத்தபடலாம். எப்படியும் உருக்கும்பொழுது மூசையின் ஒரு சிறு பகுதி கரைசலுக்குப் போய் விடுகிறது.

உருக்குவதற்குப் பகுப்பாய்வுக்குள்ள பொருளை நிறுத்து எடுத்து, அதில் ஒரு பங்கை, அதைப் போல் ஐந்து பங்கு பொருத்தமான இளக்கியுடன் சேர்த்து நன்கு கலந்து[2] மூடியுள்ள ஒரு மூசையிலிட்டுச் சூடு காட்டவேண்டும். முதலில் மூசையை எச்சரிக்கையுடனும், மெதுவாகவும் சூடேற்றவேண்டும்.

1 சிலிக்கேட்டுகளைப் பிரிப்பதற்குப் பயன்படும் மற்றொரு முறையாவது, நைட்ரோஃபுளோரிக், ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கலவையுடன் சேர்த்துக் கொதிக்க வைத்தால், சிலிக்கான் தனிமம், SiF_4 என்னும் வாயுவாகமாறி வெளியேறி விடுகிறது.

$$2KAlSi_3O_8 + 24HF + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 6SiF_4 \uparrow + 16H_2O$$

2 வினை எவ்வளவுக்கெவ்வளவு முற்றுப்பெற முடியுமோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு முற்றுப் பெறுவதற்காக, இளக்கியைத் தேவைக்குச்சற்று அதிகமாகவே சேர்க்க வேண்டும்.

வேகமாகச் செய்தால், பொருளிலிருந்து பிரிந்து வெளியேறும் வாயுக்கள் அவற்றுடன் மூசையிலுள்ள பொருளேயும் சேர்த்துக் கொண்டு பறந்துவிடும். சுமார் 10 அல்லது 15 நிமிடங்கள் முடிந்தவுடன், மூசையை நன்ருகச் சூடுகாட்டி, உள்ள பொருளே உருகவிடவேண்டும். முழுவதும் உருகியவுடன் பொருளே நன்ருகக் குளிரவிடவேண்டும். பிறகு, நீரை ஊற்றி நன்கு கலக்கவேண்டும். அல்லது நீர்த்த அமிலத்தில் கரைக்கவேண்டும். கரைசலே எப்பொழுதும்போலப் பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டும்.

பொருளேக் கரைத்த பிறகு, பகுப்பாய்வைத் தொடங்குவதற்கு முன்னர், அதற்கு ஏற்ருற்போலக் கரைசலேத் தயார் செய்ய வேண்டும். இச் செயல்கள் ஒவ்வொரு பொருளுக்கும் ஒவ்வொரு வகையில் அமையும். இச் செயல்களில் பின்வருவன அடங்கும். அடர்வை உயர்த்துவதற்குக் கரைசலேக் கொதிக்க வைத்து ஆவியாக்கல், குறுக்கிடும் அமிலங்களே விலக்கல் (அனேகமாக HNO_3 அமிலம்), வீழ்படிவு செய்வதற்குத் தேவையான pH அளவைக் கரைசலிலுள்ள அமிலங்களே நடுநிலேயாக்கி அடைதல், குறுக்கிடும் அயனிகளே மறைப்பதற்கு அணேவுச் செயலிகளேச் சேர்த்தல் முதலியனவாகும். முடிவாகக் குறுக்கிடும் அயனிகளிஞல் ஏற்படும் தொல்லேகளேத் தவிர்க்க, pH அளவை மாற்றுவதன்மூலம், அல்லது மறைத்தல்மூலம் முடியாவிட்டால், அப்படிப்பட்ட அயனிகளே முதலிலேயே பிரித்தெடுத்துவிட வேண்டும். பண்பறி பகுப்பாய்வுகளிலும் அளவறி பகுப்பாய்வு களிலும் அயனிகளேப் பிரிப்பது ஒரு முக்கியமான செயலாகையால், அதைப்பற்றித் தனியாக விவரமாகப் படிக்கவேண்டும்.

35. அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் அயனிகளேப் பிரித்தல் (Separation of Ions in Quantitative Analysis)

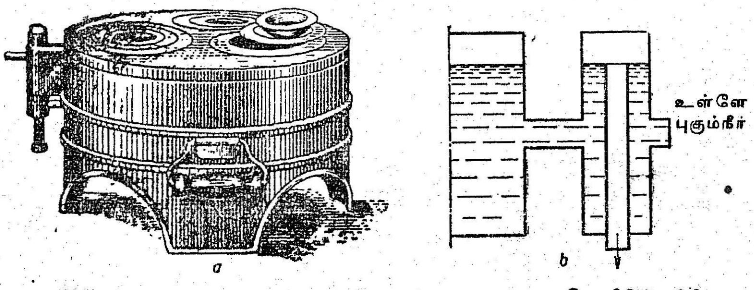
அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் பல வகையான முறைகளில் அயனிகள் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. இவற்றில் மிக முக்கிய மான முறையை ஆராய்வோம்.

I வேதியல் முறைகள்: பண்பறி பகுப்பாய்வைப் போலவே இங்கும், சில அயனிகளே எளிதிற் கரையாத சேர்மங்களாக மாற்றி, அவற்றிலிருந்து பிரிக்க வேண்டிய அயனிகள் கரைசலில் தங்கும்படி செய்யவேண்டும். வீழ்படிவுகளே வடிகட்டிக் கழுவி விட்டு வடிநீரிலுள்ள அயனிகளேப் பிரிக்கலாம்.

நடைமுறையில் பார்க்கும் பொழுது இப்படிச் செய்வது பண்பறி பகுப்பாய்வு முறையிலுள்ளதைவிட அளவறி பகுப் பாய்வில் மிகவும் சிக்கலாகவுள்ளது. பண்பறி பகுப்பாய்வில்

குறிப்பிட்ட ஓர் அயனியைக் கண்டு பிடிப்பதற்கு, வீழ்படிவை நீக்கிய பிறகு கிடைக்கும் வடிநீரில் அவ்வயனியின் சிறப்புப் பண்புள்ள வினைகள் நடக்கின்றனவா என்று மட்டும் பார்த்தால் போதுமானது. ஆனால், அளவறி முறையில், பிரித்தது முழுமையாக நடக்கவேண்டும். அது மிகவும் கடினமான செயலாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, பண்பறி பகுப்பாய்வுகளில் வடிநீரை மட்டும் ஆய்வுக்கு வைத்துக்கொண்டு, பின்னர் வீழ்படிவைக் கழுவும்பொழுது வடியும் திரவத்தைக் கொட்டி விடுகிறோம். அளவறி பகுப்பாய்வில், அளவிடவேண்டிய அயனிக் கரைசலில் இருக்குமானால், பின்னால் வீழ்படிவைப் பலதடவை கழுவிக் கிடைக்கும் வடிதிரவத்தையும் வடிநீருடன் சேர்த்துக்கொள்ள வேண்டும். ஏனெனில், இவற்றைக் கொட்டினால், பொருளில் இழப்பு ஏற்படும். பல சோதனைகளில் இப்படிக் கிடைத்த கரைசல்கள் மிகவும் நீர்த்த நிலையிலிருப்பதால், அதைச் சூடேற்றிக் கொதிக்கவைத்து ஆவியாக்கி. அடர்வை உயர்த்த வேண்டும். அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் இச் செயலையும் வேறுவிதமாகச் செய்யவேண்டும். பண்பறி பகுப்பாய்வுகளில் இக் கரைசலை ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்தில் ஊற்றிக் கம்பிவலைமேல் வைத்துக் கொதிக்கவைப்பது அனுமதிக்கப்பட்டது. இவ்வாறு கொதிக்க விடுவது அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் அனுமதிக்கப்படமாட்டாது. ஏனெனில், இப்படிக் கொதிக்கும்பொழுது கண்ணுக்குத் தெரியாத சிறு திவலைகள் வெளியே தெறிப்பதால் பொருளில்



படம் 26. (a) நீர்த்தொட்டி; (b) சரிமட்டம் மாறுதிருக்கச் செய்யும் தானே இயங்கும் கருவி

இழப்பு ஏற்படும். ஆகவே, கொதிக்க வைத்து ஆவியாக்கலுக்கு அளவறி முறையில் நீர்த்தொட்டி பயன்படுத்தப்படுகிறது. அடிக் குண்டானுக்கு ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட வாயில்களைக் கொண்ட உலோகத்தாலான பாத்திரம்தான் நீர்த்தொட்டியாகும் படம் 26. (a) இவ் வாயில்களைப் வளையங்களைக்

கொண்டு மூடலாம். இவற்றிலுள்ள நீர்வாயு அடுப்புகளைக் கொண்டு அல்லது மின்னாற்றலைக் கொண்டு சூடேற்றப்படுகிறது.

கரைசலைக் கொண்ட கிண்ணத்தை, கொதிக்கும் நீரைக் கொண்ட நீர்த்தொட்டியின்மேல் வைத்தால், கிண்ணத்தி லுள்ள கரைசல் சுமார் 100° செ. வெப்பநிலையை எட்டுமே ஒழிய கொதிக்காது. ஆகையால், ஆவியாதல் நிதானமாய் நடந்தாலும் தெறித்தலால் உண்டாகும் இழப்பு இங்கு இருக்காது. நீர்த் தொட்டியில் நீரே இல்லாமல் போகும்படி காயவிடக்கூடாது. திறந்த வாயில்களை மூடிவிடவேண்டும். 26ஆவது படத்தில் காட்டியபடி மாறாத நீர் மட்டமுள்ள நீர்த் தொட்டிகள் மிகவும் வசதியானவை. 26ஆவது (b) படத்தில் இத் தொட்டிகள் எந்தத் தத்துவ அடிப்படையில் செயல்படுகின்றன என்பதைப் பார்க்கலாம். குழாயிலிருந்து நீர் விடாமல் கொட்டிக் கொண் டிருக்க மிகுதியான நீர் வழிந்து ஓடிவிடுகிறது.

அயனிகளை அளவறி முறைகளில் பிரித்தெடுக்கும்பொழுது சகவீழ்படிவாதல் மிகுந்த சிக்கலை உண்டாக்கும். ஆகவே, சகவீழ் படிவாதலை முடிந்தவரை குறைக்க, தேவையான எல்லா முயற்சி களையும் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். 27ஆவது, 28ஆவது பிரிவுகள் சுட்டிக்காட்டியபடி; வீழ்படிவாக்கப்படும் சூழ்நிலைகளை நன்கு தேர்ந்தெடுத்துவிட்டால், சகவீழ்படிவாதலைப் பெரு மளவுக்குக் குறைத்து விடலாம். அவையாவன; கரைசல்களைச் சேர்க்கும் வரிசை அதன் வேகம், வெப்பநிலை, மற்றும் அடர்வு நிலையாகும். இருப்பினும் பல அளவீடுகளில், ஒரு தடவை வீழ்படிவாக்கலில் வேண்டிய அளவு தூய்மையுள்ள வீழ்படிவு கிடைக்காது. ஆகவே, அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் திரும்பப் படிக வீழ்படிவு செல்தல் முறையைக் கையாள வேண்டும். இப்படிச் செய்தால் பகுப்பாய்வு முடிய நீண்ட நேரமாகு மென்பது உண்மைதான். ஏனெனில், முதலாவதாக வீழ்படி வாக்கல், வடிகட்டுதல், கழுவி எடுத்தல் ஆகிய செயல்களை இரு முறை செய்யவேண்டும். இரண்டாவதாக, பொருள்கள் தங்கி யுள்ள கரைசலின் பருமன் மிகவும் அதிகரித்திருக்கும். ஏனெனில் இரண்டு தடவைகளில் கிடைத்த வடிநீர் மேலும் கழுவிய நீர் ஆகியவை சேர்ந்து விடுகின்றன.

ஆகவே, அயனிகளைப் பிரிப்பதென்பது அளவறி பகுப்பாய்வு களில் மிகவும் நீண்டதும் கட்டு மீறியதுமான செயலாகும். ஆகவே, அத்தியாவசியமான தேவையிருந்தால்தான் இதைப் பயன்படுத்தவேண்டும். அதாவது, பொருத்தமானதும். கூடிய

வரை திட்டவட்டமானதும்; வசதியானதுமான வீழ்படிவாக்கிகள் கிடைக்காதபொழுதும், கரைசலின் pH அளவை மாற்றியமைப்பதால் பிற அயனிகள் குறுக்கிடுவதைத் தடுக்க முடியாதபோதும், மறைத்துவிடுதல் செய்யமுடியாத பொழுதும் இதைச் செய்யவேண்டும்.

வீழ்படிவு செய்து அயனிகளை விலக்க சாதாரணமாகப் பயன்படும் சில அங்கக, மற்றும் அனங்கக வீழ்படிவாக்கிகளைப்பற்றி இங்கு விவரிப்போம்.

அனங்கக் வீழ்படிவாக்கிகள்: அயனிகளைப் பிரிப்பதற்கும் எடையறி பகுப்பாய்விற்கும் பயன்படும் அநேகமாக எல்லா அரிதிற் கரையும் அனங்ககச் சேர்மங்களும் எளிதில் மின்பகா அமில உப்புகளாக. அல்லது உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளாக இருக்கின்றன. முதலிற் சொன்ன வகையில், பண்பறி பகுப்பாய்வுகளுக்கும் அளவறி பகுப்பாய்வுகளுக்கும், சல்ஃபைடுகள் (ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் உப்புகள்) பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. நமக்கு நன்கு தெரிந்த பல பிரதி கூலங்கள் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடில் இருப்பினும், சல்ஃபைடுகளின் குணங்கள் பகுப்பாய்வில் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுவதால், இப் பிரதி கூலங்களைப் பொருட்படுத்த வேண்டுவதில்லை.

மிகக்குறைந்த கரைதிறன்களையுடைய பல சல்ஃபைடுகளைக் கவனிக்கவேண்டும். பல உலோகச் சேர்மங்களில் இவைதாம் மிக மிகக் குறைந்த கரைதிறனுள்ளவை. ஆகவே, பிற அரிதிற்கரையும் சேர்மங்கள் வீழ்படிவாகாத குறைந்த அடர்வு நிலைகளில், இவ் வுலோக எதிர்அயனிகளின் சல்ஃபைடுகளை வீழ்படிவு செய்ய முடியும். அவற்றின் மிகக் குறைந்த கரைத்திறன்களின் காரணமாகப் பல சல்ஃபைடுகள், ஹைட்ராக்சைடுகள், மற்றும் பல உப்புகள் ஆகியவற்றை மறைத்துவிடும் செயல்கள் உள்ள பொழுதும் வீழ்படிவாகிவிடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கரைசலில் டார்ட்டாரிக் அமிலம் உள்ளபொழுது இரும்பு, மற்றும் செம்பு ஆகிய அயனிகளை, ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவாகாமல் தடுத்தபோதிலும், இவ் வமிலம் உள்ளபோதும்கூட இவ் வுலோகச் சல்ஃபைடுகள் வீழ்படிவடைந்துவிடுகின்றன. இச் சல்ஃபைடுகள் வீழ்படிவடைவதைத் தடுக்க கரைசலில் CN^- அயனிகள் மிகுந்து காணப்பட்டால்தான் முடியும். இதற்கு எதிராக, CN^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து குறைந்த நிலைப்புத் தன்மையுள்ள $[Cd(CN)_4]^{--}$ அணைவு அயனிகளைக் கொடுக்கும் Cd^{++} அயனிகள் KCN உள்ள கரைசலிலும், ஹைட்ரஜன்

சல்ஃபைடால் வீழ்படிவடைகிறது. பகுப்பாய்வில் இதைப் பயன்படுத்திச் செம்பும் காட்மியமும் பிரிக்கப்படுகின்றன.

வெவ்வேறு சல்ஃபைடுகளின் அயனிப்பெருக்கங்கள் ஒன்றுக்கொன்று பெரிதும் மாறுபடுவது மிகவும் முக்கியமான ஒன்ருகும். இதன் காரணமாக, கரைசலின் pH அளவைச் சரிப்படுத்தி, வெவ்வேறு உலோக எதிர் அயனிகளைச் சல்ஃபைடுகளாக வீழ்படிவாக்கிப் பிரிப்பது எளிதாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, பண்பறி பகுப்பாய்வில் நான்காவது, ஐந்தாவது தொகுதி உலோகச் சல்ஃபைடுகளை அமிலக் கரைசல்களில் ($pH = 0{\cdot}5$) ஹைட்ரஜன் சல்பைடைக் கொண்டு வீழ்படிவாக்கிப் பிரிக்க முடிகிறது. அதாவது, ஹைட்ரஜன் அயனிஅடர்வு 0·3கி. அயனி/லிட்டர் உள்ள கரைசலில் இது சாத்தியமாகிறது. இதற்குக் காரணம் அவற்றின் அயனிப்பெருக்கங்கள் மிகக் குறைவாயிருப்பது தான் (சுமார் 10^{-29} அல்லது அதற்குக் குறைவாக) இதற்கு மாருக, மூன்ருவது தொகுதி சல்ஃபைடுகள் ($Sp = 10^{-15}$-லிருந்து 10^{-23} வரை) ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு அல்லது அமோனியம் சல்ஃபைடால் காரக் கரைசலில் ($pH \approx 9$) வீழ்படிவு செய்யப்படுகின்றன. அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் மேற்குறிப்பிட்டதை ஒத்த முறைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, இரும்பிலிருந்து, செம்பு, பிஸ்மத், வெள்ளீயம் இன்னும் பிற எதிர்அயனிகளையும் பிரித்தெடுக்க இம் முறை பயன்படுகிறது. சல்ஃபைடுகளை வீழ்படிவு செய்வதற்காகக் கரைசலின் அமிலத்துவத்தை ஒழுங்குபடுத்தி அமைப்பதால், ஒரே பகுப்பாய்வுத் தொகுதியைச் சேர்ந்த எதிர் அயனிகளை அளவறி முறையில் பிரித்தெடுக்கலாம். எடுத்காட்டாக, அசட்டிக் அமிலத்தின் மத்தியில், இரும்பினை, நாகத்திலிருந்து அளவறி முறையில் பிரித்துவிடலாம். 10NHCl கரைசலில், ஆர்சனிக்கை, ஆன்டிமொனி மற்றும் வெள்ளீயம் ஆகியவற்றிலிருந்து பிரித்து விடலாம்.

H_2S வெகு எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுமாகையால் (தனிக் கந்தகமாக மாறும்), அஃது ஒரு வீரியம் பொருந்திய ஆக்ஸிஜனிறக்கி ஆகும். அமிலக் கரைசலில் சல்ஃபைடுகளை வீழ்படிவு செய்யும் பொழுது Fe^{+++} அயனிகளை உள்ளடக்கிய ஆக்ஸிஜனேற்றச் செயலிகள் கரைசலில் இருக்கக்கூடாது. முன்னதாக இவ் வயனிகளை SO_2ஐக் கொண்டு Fe^{++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யவேண்டும்.

சல்ஃபைடுகளை உருவாக்குவதோடுகூட, அளவறி பகுப்பாய்வுகளில்; அயனிகளைப் பிரித்தெடுப்பதற்குப் பல எதிர்அயனிகளை அவற்றின் அரிதிற் கரையும் ஹைட்ராக்சைடுகளாக மாற்றவும்

செய்யலாம். சில அயனிகளில் ஈரியல்பு உள்ளதையும் அல்லது அவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறனில் வேறுபாடு உள்ளதையும் பயன்படுத்தி இவ்வகையில் அவற்றைப் பிரிக்கும் முறை அமைந்திருக்கிறது. வெனேடியம், மாலிபிடினம், மேலும் அலுமினியம் ஆகிய உலோகங்களிலிருந்து இரும்பைப் பிரிப்பதற்குக் கரைசலில் மிகுதியாக வங்காரத்தைச் சேர்க்கவேண்டும். ஈரியல்பற்ற இரும்பு ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவாகிவிடும். மற்ற மேற்குறிப்பிட்ட உலோகங்களின் நேர் அயனிகளின் (VO_3^-, MoO_4^{--}, AlO_2^-) ஹைட்ராக்சைடுகள் அமிலத்துவமுள்ளதாக அல்லது ஈரியல்பு உள்ளதாக இருப்பதால் வீழ்படிவாகாமல் கரைந்து நின்றுவிடுகின்றன.

கரைசலின் pH அளவை சரிப்படுத்துவதன்மூலம், அயனிகளைப் பிரிப்பதற்கு அவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறன்களின் வேறுபாடுகளைப் பயன்படுத்தலாமென 22ஆவது பிரிவில் காட்டப்பட்டது. எடுத்துக்காட்டாக, மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு ($Sp = 5 \times 10^{-12}$) முற்றிலும் வீழ்படிவாவதற்குக் கரைசல் காரத்துவ ($pH \geqslant 11{\cdot}3$) முள்ளதாயிருக்கவேண்டுமென்றும், இதைவிட மிகக் குறைந்த கரைதிறனுள்ள ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடு ($Sp = 3{\cdot}8 \times 10^{-38}$), மிதமான அமிலத்துவமுள்ள ($pH \geqslant 3{\cdot}5$) கரைசலிலும் முற்றிலும் வீழ்படிவடைந்துவிடுமென்றும் முன்னே எடுத்துக்காட்டப்பட்டது. $Al(OH)_3$, ($SP = 1 \times 10^{-32}$)உம். ஆகவே, கனிமங்கள், கசடுகள், சுண்ணும்புக் கற்கள் ஆகியவற்றைப் பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது, மக்னீசியம், கால்ஸியம், மேலும் பல ஈரிணையுள்ள தனிமங்கள் ஆகியவற்றுடனிருக்கும் இரும்பு, அலுமினியம் ஆகிய உலோகங்கள் ஹைட்ராக்சைடுகளாக மாற்றிப் பிரிக்கப்படுகின்றன. அமோனியம் குளோரைடு கரைசலும், எளிதில் மின்பகாக் காரக் கரைசலான அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடைச் சேர்த்து இவ் வீழ்படிவுகள் கிடைக்கப் பெறுகின்றன. இங்கு NH_4Cl, உப்பு, NH_4OH-ன் பிரிகையை மிகவும் குறைத்துவிடுவதால், ஈரிணை உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளின் அடர்வுப் பெருக்குத்தொகை அவற்றின் அயனிப் பெருக்கத்தை எட்டாத அளவுக்குக் கரைசலின் pH அளவு குறைகிறது. அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுக்குப் பதிலாக, பிரிடீனும் (C_5H_5N) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இஃது ஓர் எளிதில் மின்பகாக் காரம். அதன் கரைசலின் pH அளவு 6·5 ஆகும். $Zn(OH)_2$ஐப் போன்ற அரிதிற்கரையும் தொங்குநிலை ஹைட்ராக்சைடுகளைச் சேர்த்தும், சில வேளைகளில் ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவு செய்யப்படுகின்றன. அயனிப் பெருக்க விதிப்படி எந்த ஹைட்ராக்சைடும் அதைவிடக் குறைந்த கரைதிறனுள்ள ஹைட்ராக்சைடு

வீழ்படிவு செய்ய முடியுமென்றும், ஆனால் அதைவிடக் கூடிய கரைதிறனுள்ளதை வீழ்படிவு செய்ய முடியாதென்றும் தெரிகிறது.

NH_4OHஐக் கொண்டு வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது அயனிகளைப் பிரித்தல் திட்பமாக நடைபெறுவதில்லை. ஏனெனில், இச் சேர்மத்துடன் சிறிது $(NH_4)_2$ CO_3 உம் மாசுப்பொருளாக எப்பொழுதும் கலந்து நிற்கும். இதனால் Ca^{++} அயனிகளைப் போன்று கரைசலில் நிற்கவேண்டிய சில ஈரிணைத் திறனுள்ள எதிர்அயனிகள் கார்பொனேட்டுகளாக வீழ்படிவாகி விடுகின்றன. மேலும், சிறு அளவு $Al(OH)_3$ கரைசலிலுள்ள மிகையான NH_4OH-ல் கரைந்து, AlO_2^-வான அலுமினேட்டு அயனிகளைக் கொடுக்கிறது. இப்படிப்பட்ட சிக்கல்கள், தொங்குநிலையிலுள்ள உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளைக் கொண்டு வீழ்படிவு செய்யும் பொழுது இல்லையாதலால் இம் முறையைக் கையாளலாம்.

மேற்சொன்ன முறைகளுடன்கூட வேறுமுறைகளும் பயன் படுகின்றன. சில வேளைகளில் சில எதிர் அயனிகளை அவற்றின் ஹைட்ராக்சைடுகளாக அல்லது ஹைட்ராக்சைடுகளிலிருந்து உண்டாகும் கரை உப்புகளாக வீழ்படிவு செய்து பிரிப்பது உகந்த முறையாகக் கருதப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, பலவகையான கனிமங்கள். கசடுகள், சில உலோகக் கலவைகள் இன்னும் இதைப் போன்ற பொருட்களைப் பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுது அவற்றிலுள்ள மற்றும் Al^{+++} ஆகிய அயனிகளைச் சில வேளைகளில், முதலிலேயே நடுநிலையாக்கப்பட்ட கொதிக்கும் கரைசலில் சோடியம் அசிடேட்டைச் சேர்த்து, வீழ்படிவு செய்வது உண்டு. ஃபெர்ரிக் அயனியைப் பொறுத்தவரை வினையைக் கீழ்க் கண்டபடி எழுதலாம்.

$$Fe^{+++} + 3CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$$

கார ஃபெர்ரிக் அசிடேட்டுடன் $Fe(OH)_2CH_3COO$ கூட, கார அலுமினிய அசிட்டேட்டும் வீழ்படிவடைகிறது. கரைசலில் PO_4^{---}, அயனிகள் இருப்பின் இவையும் $AlPO_4$ மற்றும் $FePO_4$ ஆக வீழ்படிவடைகின்றன. சோடியம் அசிடேட்டைத் தவிர, அமோனியம் பென்ஸோயேட்டு $C_6H_5COONH_4$ போன்ற பிற எளிதில் மின்பகா அமில உப்புக்களும், நீராற் பிரிகை சார்புடைய வீழ்படிவாதலில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. மேலும், 17ஆவது பிரிவில் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளபடி நீராற் பிரிகை சார்புள்ள வீழ்படிவாதல் முறையைக்கொண்டு Al^{+++} அலுமினிய அயனிகளை, Fe^{+++} ஃபெர்ரிக் அயனிகள் உடனிருக்கும்பொழுது

வீழ்படிவு செய்ய மற்ஜெரு முறையும் உள்ளது. அம் முறையைக் கீழ்க்கண்ட வேதிச் சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

$$2Al^{+++} + 3S_2O_3^{--} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 3SO_2$$

இதை ஒத்த வேறு முறைகளும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

அங்கக வீழ்படிவாக்கிகள் : அனங்கக பண்பறி பகுப்பாய்வு களிலும், அளவறி பகுப்பாய்வுகளிலும் முதன்முதலாக அங்கக வீழ்படிவாக்கிகளைப் பயன்படுத்தியது இலியன்ஸ்க்கி, (1855-1941) என்னும் ரஷ்ய விஞ்ஞானியாவர். இவர், CO^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்கு அங்ககச் சேர்மமான α நைட்ரோ, β நாஃப்த்தாலைப் பயன்படுத்தலாமென 1884-ல் வெளியிட்டார். L. சுகயேவ், (1873-1922) என்னும் ரஷ்ய விஞ்ஞானி, அணைவு உப்பு களின் பகுப்பாய்வுக் குணங்களை ஆராய்ந்து கொண்டிருக்கும் பொழுது, 1905ஆம் ஆண்டில் Ni^{++} அயனிகளை, டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைமைக் கொண்டு வீழ்படிவாக்கும் மிகப் பிரசித்த மான வினையை வெளியிட்டார். பல அயனிகளுக்கு வீழ்படிவாக்கி களாகப் பெருமளவில் அங்ககச் சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தலாம் என்னும் சுகயேவின் ஆராய்ச்சியின் முடிவு, பகுப்பாய்வு வேதியியலில் புதுமையானதும் மிகவும் பயனுள்ளதுமான தொடக்கமாக அமைந்தது. அந்த நாள் தொடங்கிச் சென்ற சுமார் ஐம்பது ஆண்டுகளாக, பெருமளவில் பண்பறி பகுப்பாய்வு களிலும், அளவறி பகுப்பாய்வுகளிலும் பயன்படும் ஏராளமான அங்கக வீழ்படிவாக்கிகள் கண்டு பிடிக்கப்பட்டுள்ளன. பகுப் பாய்வுகளில் அங்கக வீழ்படி வாக்கிகள் மேலும் மேலும் அதிக மாகப் பயன்படுத்தப்படுவதற்கு முக்கியமான காரணம், அனங்ககச் செயலிகளைவிட இவற்ருல் மிகுந்த அனுகூலங்கள் கிடைக்கின்றன. அவற்றின் அனுகூலங்களில் கீழ்க்கண்டவை குறிப்பிடத்தக்கதாகும்.

1. அங்கக வீழ்படிவாக்கிகளைக் கொண்டு உருவாகிய சேர் மங்கள் பொதுவாக நீரில் மிகக் குறைவாகக் கரைவதால், வீழ்படிவாக்கும் பொழுதும் கழுவும் பொழுதும் கரைந்து விடுவ தால் உண்டாகும் இழப்பைத் தவிர்க்கலாம்.

2. அனங்கக வீழ்படிவாக்கிகளில் காணப்படுவதைவிட அங்கக வீழ்படிவாக்கிகளில் சகவீழ்படிவாதல் மிகக் குறைவாகக் காணப்படுகிறது.

3. பொதுவாக, அங்கக வீழ்படிவாக்கிகளுக்களுக்குக் கூடுத லான மூலக்கூறெடை எண்கள் உள்ளன. ஆகவே, அளவிட வேண்டிய தனிமங்களின் சதவீதம் அனங்கக வீழ்ப்படிவாக்கி

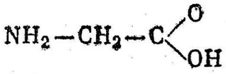
களைப் பயன்படுத்திக் கிடைக்கும் வீழ்படிவிலுள்ளதைவிடக் குறைவாயிருக்கிறது. இக் காரணத்தால், இம் மாதிரியான வீழ்படிவு நிறுக்கும் பொருளாக அமையும் பொழுது, மாற்றுக் காரணி ஒப்பிடும்பொழுது குறைவாயிருப்பதால் முடிவின் திட்பம் கூடுகிறது.

4. அங்ககச் செயலிகளுடன் சேர்ந்து கிடைக்கும் வினைவிளை பொருள்கள் அநேகமாக எப்பொழுதும் அழுத்தமான நிறங்களைக் கொண்டிருக்கின்றன. இக் காரணத்தால், அயனிகள் மிகக் குறைந்த அடர்வு நிலையிலுள்ளபோதும் அவற்றைக் கண்டு கொள்வதற்கும் நிற அளவியல் முறைகளால் அளவீடு செய்வது சாத்தியமாகிறது.

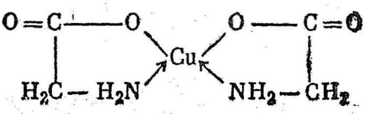
அங்ககச் செயலிகள் செயல்படும் வினைவகைகள் பல உண்டு. உட்புற அணைவு உருவாதல் அவற்றுள் முக்கியமானதாகும்.

அங்ககச் சேர்மங்களின் உப்பு உண்டாக்கும் பண்பு, அவற்றின் மூலக்கூறுகளிலுள்ள $-COOH, -SO_3H, -OH = NOH, = NH, -NH_2$ போன்ற அமிலத்துவமுள்ள தொகுதிகளைப் பொறுத்திருக்கிறது. சில குறிப்பிட்ட வேளைகளில், இவற்றிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகளை, உலோக அயனிகள் இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன. அங்கக மூலக்கூறுகளில் அமிலத்துவமுள்ள தொகுதிகளுடன்கூட குறிப்பிட்ட எதிர் அயனிக்கு லிகான்ட் ஆகச் செயல்படும் அணைவு உண்டாக்கும் தொகுதியும் இருப்பின், இவ்வயனி அமிலத் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்வதோடுகூட, அணைவு உண்டாக்கும் தொகுதியுடன் ஈதல் பிணைப்பும் செய்கிறது. இவ்வகையில் உருவான உப்புகளுக்கு உட்புற அணைவுகள் எனப் பெயர்.

உட்புற அணைவுக்கு ஓர் எளிய எடுத்துக்காட்டு அமினோ அசட்டிக் அமிலத்தின் (கிளைசீன்) காப்பர் உப்பாகும்.



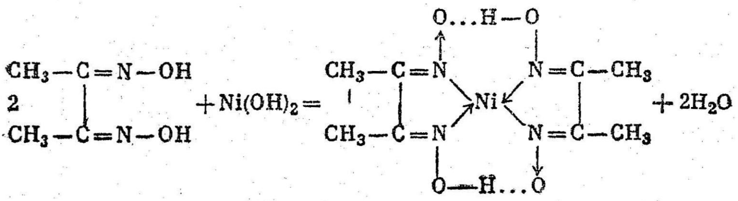
இவ்வுப்பின் அமைப்பாவது[1],



1 வாய்ப்பாட்டிலுள்ள அம்புக் குறிகள், ஈதல் பிணைப்புத் திறன்களைக் காட்டுகின்றன.

இச் சேர்மத்திலுள்ள Cu^{++} அயனி, முழுமையும் ஈதல் பிணைப்புப் பண்பைக் கொண்ட அயனியாகச் செயல்படுகிறது.

டைமீத்தல் கிளையாக்ஸைமுடன் Ni^{++} அயனிகள் சேர்ந்து உருவாகும் சேர்மமும் ஓர் உட்புற அணைவுதான் கீழ்க்கண்ட வேதிச் சமன்பாட்டில் அச் சேர்மம் உருவாவதைக் காணலாம்.



டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைம் டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைம் நிக்கல் உப்பு

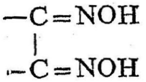
இச் சமன்பாட்டைப் பார்த்தால், நிக்கல் அயனி இரண்டு டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைம் மூலக்கூறுகளிலுள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்வதோடுகூட வேறு இரண்டு = N - OH தொகுதிகளிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுக்களுடன் ஈதைல் பிணைப்பும் செய்வது தெரிகிறது. ஆகவே, = N-OH தொகுதிகள் ஒரே சமயத்தில் அமிலத்துவமுள்ளனவாகவும், அணைவுகள் உருவாக்குவனவாகவும் செயல்படுகின்றன.

உட்புற அணைவு உப்புகளின் மூலக்கூறுகள் வளைய அமைப்புகள் உடையன என்று இவ் வெடுத்துக்காட்டுகளில் வெளியாகிறது. இவ் வளைய அமைப்புகள் பொதுவாக ஐந்து அல்லது ஆறு உறுப்புகளைக் கொண்டதாயிருப்பதால் மிகுதியான நிலைப்புத் தன்மை கொண்டவையாயுள்ளன. பொதுவாக, உட்புற அணைவுகள், நீரில் குறைந்த கரைதிறனுள்ளவையாகவும், பளிச்சிடும் நிறமுள்ளவையாகவும் மிகக் குறைந்த பிரிகை வீதத்தைக் கொண்டனவாகவும் உள்ளன.

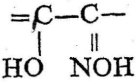
எதிர் அயனிகளால் உப்புகள் உருவாகும்பொழுது சாதாரணமாக வெளிப்படையாகத் தெரியாத தனிப்பட்ட பண்புகள், உள்புற அணைவுகள் உருவாகும்பொழுது மிகவும் அழுத்தம் திருத்தமாக வெளிப்படுகின்றன. அங்ககச் செயலிகளுக்கு இஃது ஒரு சிறப்புப் பண்பாகும்.

நிக்கல் அயனி Ni^{++}, சிவப்பு நிறமும் சிறப்புப் பண்பும் உள்ள வீழ்படிவுகளை டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸைமுடன் கூடிக் கொடுப்பதுடன்கூட. கீழே குறிப்பிட்டிருக்கும் தொகுதிகளை அவற்றின்

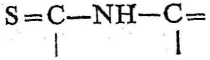
மூலக்கூறுகளில் கொண்டுள்ள அங்ககச் சேர்மங்களுடனும் (டை ஆக்ஸைம்கள்) சேர்ந்து கொடுக்கிறது.



ஆகையால், Ni^{++} நிக்கல் அயனிக்கு இஃது ஒரு திட்டவட்டமான தொகுதியாகும். அரிதிற் கரையக்கூடியதும் பளிச்சிடும் நிறமுடையதுமான சேர்மங்களை நிக்கல் அயனிகளுடன் இத் தொகுதி கொடுக்கிறது. பிற தொகுதிகள் பிற அயனிகளுக்குத் திட்டவட்டமானவையாகும். எடுத்துக்காட்டாகக் கீழ்க்கண்ட தொகுதி Cu^{++} அயனிக்கு வரையறுக்கப்பட்டதாகும்.



அல்வாறே Ag^{+} அயனிக்கு



என்னும் தொகுதி திட்டவட்டமானதாகும்.

குறிப்பிட்ட அங்ககச் செயலியின் செயல் திறனை அதிலுள்ள திட்டவட்டமான தொகுதி நிர்ணயிக்கிறது. உருவான சேர்மத்தின் கரைதிறனையும், அதன் நிறத்தின் அழுத்தத்தையும் மேலும் திட்டவட்டமான செயல் அளவையும் சார்ந்து நிற்கும் பகுப்பாய்வுத்திறன், அத் தொகுதியுடன் கூடியிருக்கும் பிற அணுத்தொகுதிகளைப் பொறுத்திருக்கிறது. ஆகவே, இத் தொகுதிகளை மாற்றி அமைப்பதன்மூலம் குறிப்பிட்ட செயலியின் செயல்திறனைக் கூட்டலாம். மேலும், அதன் உணர்வு நுட்பம் அல்லது திட்டவட்டமான பண்பு ஆகியவற்றைக் கூட்டலாம்.

வரையறுக்கப்பட்ட சூழ்நிலைகளில்தான் அங்கக வீழ்படிவாக்கிகளைப் பயன்படுத்த வேண்டும். குறிப்பாக, பொருத்தமுள்ள pH அளவுள்ள கரைசல்களில் செயல்படுத்தப்பட வேண்டும். இதற்குள்ள காரணத்தை எளிதில் உணரலாம். உட்புற அணைவு உப்புகள் உருவாகும் பொழுது, வீழ்படிவாக்கியின் அமிலத்துவத் தொகுதிகளிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை, உலோக அயனிகள் இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன என்று முன்னர்க் கூறப்பட்டது. நிக்கல் அயனியும் டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைமும் சேரும் வினையின் வேதிச் சமன்பாட்டில்

முன்னே குறிப்பிட்டுள்ளபடி ஹைட்ரஜன் அயனிகள் கரைசலுக்குள் செல்வதைப் பார்க்கலாம். சமநிலைக் கரைசலின் pH அளவைப் பொறுத்துத்தான் அமைந்திருக்க முடியுமென நன்கு தெரிகிறது. டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைம், அதைப் போன்ற பிற அங்ககச் சேர்மங்களைப் போன்று எளிதில் மின்பகா அமிலமாகச் செயல்படுகிறது. ஆகவே, எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் அரிதிற்கரையும் உப்புகள் வீழ்படிவடைவதற்கு வேண்டிய pH அளவைப்பற்றி முன்னர்ச் சிறப்பாகக் கூறிய அவ்வளவும் இவ்வினைக்கும் பொருந்தும். இங்கும், வீழ்படிவின் அயனிப் பெருக்கமும், செயலியின் அமிலத்துவப் பிரிகை மாறிலியும் தெரிந்திருந்தால், வீழ்படிவு முற்றுப்பெறும் pH அளவைக் கணக்கிட்டுவிடலாம்.

இதர உட்புற அணைவுகளை வீழ்படிவு செய்வதைப் போன்று Ni^{++} அயனிகளை டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைமைக் கொண்டு வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது, கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு சீராக உயருகிறது. வினையின் சமநிலை வலப்புறம் சாய்ந்து நிற்பதற்காக, கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகளை விலக்க வேண்டும். ஆகையால், கரைசலின் pH அளவு உயரஉயர, வீழ்படிவடைதல் மேலும்மேலும் முற்றுப்பெறும். நடைமுறையில், கரைசலின் pH அளவை அளவுக்குமேல் அதிகப்படுத்தும்பொழுது சில பக்க வினைகளால் சிக்கல்கள் உண்டாகிவிடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கரைசலிலுள்ள பிற எதிர் அயனிகளுடன் செயலி வினைப்பட்டு, வீழ்படிவுகளைக் கொடுத்துவிடும். ஈரியல்புள்ள ஹைட்ராக்சைடுகளை உருவாக்கும் எதிர்அயனிகள், கரைசலின் pH அளவு உயரும்பொழுது, அதற்குப் பொருத்தமான AlO_2^-, MoO_4^{--} போன்ற நேர் அயனிகளாக மாறிவிடுகின்றன. ஆகையால், உட்புற அணைவு வீழ்படிவாவது முடியாமற் போகலாம். முடிவாக அனங்கக வீழ்படிவாக்கிகள், டார்ட்டாரிக் அமிலம் போன்ற மறைக்கும் செயலியின் மத்தியில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இம்மறைக்கும் பொருளின் செயலும் கரைசலின் pH அளவைப் பொறுத்திருக்கும்.

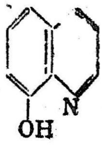
அனங்கக வீழ்படிவாக்கிகளைப் பயன்படுத்தும் பொழுது pH-ன் அளவு மேலெல்லையும், கீழெல்லையும் உடையதாக இருப்பது இக் காரணத்தால்தான். எடுத்துக்காட்டாக, டைமீத்தைல் கிளைஅக்ஸைமைச் சேர்த்து Ni^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்கு வேண்டிய pH அளவு 5 - லிருந்து 10 வரை இருக்க வேண்டும்.

அனேகமாக எல்லா அனங்கக வீழ்படிவாக்கிகளும் நீரில் ஆரிதிற்கரைபவை. ஆகவே, அவற்றை ஆல்ககால், அஸிட்டோன் மற்றும் பிற நீரில்லாத கரைப்பான்கள் ஆகியவற்றில் கரைத்து அக் கரைசல்களைப் பயன்படுத்தவேண்டும். ஆயினும், வீழ்படிவு செய்யப்படும்பொழுது. இக் கரைப்பான்கள் கரைசலில் இருப் பின், வீழ்படிவின் கரைதிறன் கூடிவிடுவதால், வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெருமல் போய்விடுகிறது. ஆகவே, மிகுந்த அளவு வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்ப்பது தவிர்க்கப்பட வேண்டும்.

முடிவாக, பொதுவாகப் பயன்படும் சில அங்கக வீழ்படிவு களைப்பற்றி ஆராய்வோம்,

(1) டைமீத்தைல் கிளையாக்ஸைம் : டைமீத்தைல் கிளையாக் ஸைமின் உள்ளமைப்பு வாய்பாட்டை முன்பே கொடுத்தோம். Ni^{++} அயனியைக் கண்டுகொள்வதற்கும், அதை அளவீடு செய் வதற்கும் இச் சேர்மம் இன்றியமையாதது. இதைக் கொண்டு Ni^{++} அயனிகளைப் பிற எதிர் அயனிகளிடமிருந்து பிரித்துவிட லாம். Fe^{++} அயனியுடனும் இன்னும் சில எதிர் அயனிகளுடனும் டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைம் சிவப்புநிற அணைவுகளைக் கொடுக்கும். ஆனுல் அவை நீரிற் கரைபவை.

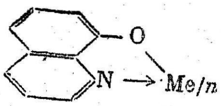
(2) ஹைட்ராக்ஸிகுனேலின் C_9H_7ON இதற்கு மற்ருெரு பெயர் ஆக்ஸின் (சரியான பெயர் 8-ஹைட்ராக்ஸிகுனேலின்) அதன் உள்ளமைப்புப் பின்வருமாறு :



ஹைட்ராக்ஸிகுனேலின் ஓர் ஈரியல்புள்ள பொருள் ஹைட் ராக்ஸைல் தொகுதி பென்ஸீன் கருவில் இருப்பதால், அதற்கு அமிலப் பண்புகளும், மூவினை நைட்ரஜனும் பென்ஸீன் கருவில் இருப்பதால் காரப் பண்புகளும் உள்ளன.[1] பல எதிர் அயனிகளை இது வீழ்படிவடையச் செய்கிறது. இவ் வயனிகள் ஹைட்

1 நைட்ரஜன் அணு மூவினையுள்ளது' எனச் சொன்னல், அதன் மூன்று இணைத் திறன்களும் மூன்று தனிமங்கள் அல்லது தொகுதிகளுடன் சேர்ந்திருப்பதாகப் பொருள். மூவினை அமீன்கள்: $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_3N$ ஹைட்ராக்ஸிகுனேலி னுடைய காரக குணங்களினுல் அது CH_3COOH போன்ற அமிலங்களுடன் உப்புகளை உண்டாக்குகிறது. ஆகையால், அது நீரில் அரிதிற் கரையும் பொருள். ஆயினும், அசட்டிக் அமிலமுள்ள கரைசலில் மேலும் அதிகமாகக் கரையும்.

ராக்சைடு தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இடப் பெயர்ச்சி செய்வதோடுகூட நைட்ரஜன் அணுக்களுடன் ஈதல் பிணைப்புகளும் செய்கின்றன. இதைக் கீழ்க்கண்டபடி காட்ட லாம்.



இங்கு *n* (எதிர் அயனியின் மின்னூட்டம்) என்பது உலோக எதிர் அயனி ஒன்றல்ல. ஆனால் *n* ஓரிணை ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் தொகுதிகளுடன் இணைந்திருப்பதைக் காட்டுகிறது.

ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் ஏராளமான எதிர் அயனிகளுடன் அரிதிற் கரையும் உட்புற அணைவுகளைக் கொடுப்பினும், இவ்வணைவுகளின் அயனிப் பெருக்கங்கள் ஒன்றுக்கொன்று அதிக மாக வேறுபடுவதால் (10^{-12}-லிருந்து 10^{-30} வரை), வேறுபட்ட pH அளவுகளில் அவை வீழ்படிவாகின்றன. ஹைட்ராக்ஸி குனோலின் சில உலோக அணைவுகளைக் கொடுக்கும். pH அளவுகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

உலோகம்	Fe^{III}	Cu^{II}	Mo^{VI}	Al^{III}	Ti^{IV}	Zn^{II}	Cd^{II}	Mg^{II}
pH	3–12	3–14	4–7	4–10	5–10	5–13	5–14	8–13

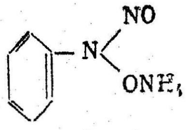
ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் அணைவுகள் பற்பல pH அளவுகளில் வீழ்படிவாவதைப் பயன்படுத்திச் சில எதிர் அயனிகளைப் பிரித் தெடுக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக அலுமினியம், மக்னீஸியம் ஆகியவற்றைப் பிரிப்பதற்கு அஸிடேட் தாங்கல் கலவையுடன் ($CH_3COOH + CH_3COONa$) ஹைட்ராக்ஸிகுனோலினை முதலில் சேர்க்கவேண்டும். இப்படிச் செய்தால் கரைசலின் pH அளவு சுமார் 5-ல் மாறிலியாயிருக்கும். மேலே கொடுத்திருக்கும் அட்ட வணையின்படி பார்த்தால், இந்த pH அளவில் Al^{+++}அயனி மட்டும்தான் வீழ்படிவடையும். ஆனால் Mg^{++}அயனி கரைசலில் கரைந்து நிற்கும். ஆகவே, வீழ்படிவைப் பிரித்தெடுத்தவுடன், வடிநீரில் அமோனியாவைச் சேர்த்து, மக்னீஸிய அணைவை வீழ்படிவு செய்யலாம்.

ஹைட்ராக்ஸிகுனோலினைப் பயன்படுத்திப் பிரிக்கும் மற்ற சோதனைகளில், pH அளவைக் குறிப்பிட்ட அளவுக்குச் சரிசெய்வ தோடுகூட, சில எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவாகாமல் தடுக்கக்

கூடிய அணைவு ஆக்கிகளைச் சேர்த்துவிட்டுப் பிற எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவடைய வைப்பது வழக்கம். எடுத்துக்காட்டாக, டார்ட்டாரிக் அமிலத்துடன் ஹைட்ராக்ஸிகுயினோலினைச் சேர்த்து வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது, Al^{+++} அயனி இவ் வமிலத்துடன் நிலைத்து நிற்கும் வீழ்படிவைக் கொடுப்பதால், பிற எதிர் அயனிகளும் Cu^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Mg^{++}) ஹைட்ராக்ஸிகுயினோலினுடன் வீழ்படிவைக் கொடுத்தபோதிலும் Al^{+++}அயனியை மட்டும் தனித்துப் பிரித்துவிடலாம். எதிர் அயனிகளான Fe^{+++}, Ti^{+++}, Al^{+++} ஆகியவற்றை மெலானிக் அமிலத்தை மறைத்தல் பொருளாகக் கொண்ட கரைசலில் ஹைட்ராக்ஸிகுயினோலினைச் சேர்த்துப் பொருத்தமான pH அளவில் வீழ்படிவாக்கினால் ஒன்றன்பின் ஒன்றாகப் பிரித்தெடுக்கமுடியும்.

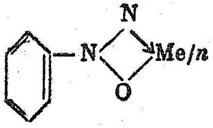
ஹைட்ராக்ஸிகுயினோலினைச் சேர்த்து வீழ்படிவாக்கும் பொழுது கரைசலைச் சூடேற்றுவது வழக்கம். வீழ்படிவாகும் அணைவுகள், படிகத்தன்மையுடையனவாகவும், எளிதில் வடிகட்டிக் கழுவக்கூடியனவாகவும் உள்ளன. பகுப்பாய்வின் முடிவில், ஒன்று வீழ்படிவான ஹைட்ராக்ஸிகுயினோலின் அணைவைக் கழுவி, உலர்த்தி நிறுக்கலாம். இப்படிச் செய்தால் வீழ்படிவின் வாய்பாடு புத்தகத்தில் கொடுத்திருப்பதை ஒத்திருக்கும். அல்லது வீழ்படிவைச் சுட்டு அதனால் கிடைக்கும் உலோக ஆக்ஸைடை நிறுக்கலாம். முடிவாக, வீழ்படிவை HCl அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலை KBr கரைசலுடன் சேர்த்து, $KBrO_3$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும் முறையில் ஆய்வை நடத்தலாம் (அத்தியாயம் VII-பகுதி 104).

(3) குப்ஃபெரான். $C_6H_9O_2N_3$ நைட்ரசோஃபீனைல் ஹைட்ராக்ஸைல் அமீனுடைய உப்பு. அதன் உள்ளமைப்பு,



ஏராளமான உலோகங்களின் உட்புற அணைவுகளை இச்சேர்மம் வீழ்படிவு செய்கிறது. உலோக எதிர் அயனி, செயலியின் மூலக்கூறிலுள்ள அமோனியத் தொகுதியை இடப்பெயர்ச்சி செய்வதோடுகூட, -NO தொகுதியிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுவுடன்

ஈதல் பிணைப்பும் செய்கிறது. ஆகவே உலோக அணைவுகளுக்குக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டைக் கொடுக்கலாம்.



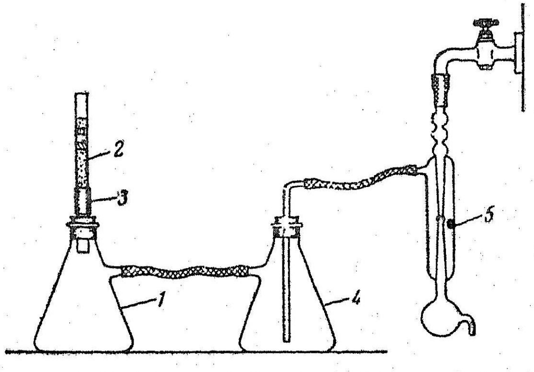
தொடக்கத்தில், செம்பை வீழ்படிவு செய்வதற்காக உள்ள வீழ்படிவாக்கியாக இது செயல்பட்டதால் இப் பெயர் பெற்றது. ஆயினும் இப்பொழுது செம்பை வீழ்படிவாக்க இது பயன் படுத்தப்படுவதில்லை. மாறாக, இரும்பு. வெனேடியம், ஸிர்க் கானியம், டைட்டானியம், டின், டான்ட்டலம், நியோபியம், நான்கிணையுரேனியம் ஆகிய எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்குப் பயன்படுகிறது. ஆகையால், இவ்வுலோகங்களைக் கொண்ட, கனிமங்கள், உலோகக் கலவைகள் ஆகியவற்றைப் பகுப்பாய்வு செய்வதற்கு ஃபெரான் பயன்படுகிறது.

பகுப்பாய்வுகளில் இன்னும் அனேக அங்ககச் செயலிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. சிலவற்றைப் பண்பறி பகுப்பாய்வு களில் பயன்படுத்துகிறார்கள். அவற்றை மேலும் இங்கு விவரிக்க இயலாது.

வடித்திறக்குதலால் அயனிகளைப் பிரித்தல் (Separation of Ions By Extraction) : மேற்கூறிய வீழ்படிவாக்கல் முறையைத் தவிர, அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் வடித்தெடுத்தல் முறையும் அயனி களைப் பிரிப்பதற்குச் சில வேளைகளில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம் முறையில், குறிப்பிட்ட கூறு, நீரிற் கரையாத அங்ககக் கரைப்பானைச் சேர்த்துக் கலக்கியதால் கரைசலிலிருந்து பிரித்துக் கரைத்து வெளியேற்றப்படுகிறது. இக் கூறு நீரிற் கரைவதை விட இவ்வங்ககக் கரைப்பானில் மிகுதியாகக் கரையும். எடுத்துக் காட்டாக, Fe^{+++} அயனிகளை, $FeCl_3$ ஆக அடர்ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலிலிருந்து ஈத்தரைச் சேர்த்துச் சில வேளைகளில் பிரிப்பது வழக்கம். பல வகையான தயோசய னேட்டுகள், ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் அணைவுகள் இன்னும் அதைப் போன்ற சேர்மங்களும் வடித்தெடுக்கப்படுகின்றன.

வீழ்படிவாதல் முறையைவிட, வடித்திறக்குதல் முறை பயனுள்ளதென்பதற்குக் காரணம், இங்குப் பொதுமுகப்பரப்பு மிகக் குறைவாகும். ஆகவே, வீழ்படிவாக்கல் முறையைச் சிக்கலாக்கும் பரப்புக்கவர்ச்சி விளைவுகள் இங்குக்கிடையா. நடை முறையில், வடித்திறக்குதல் முறை நிற அளவியல் பகுப்பாய்வு களில் அடிக்கடி பயன்படுத்தப்படுகிறது.

வண்ணப்படிவுப் பிரிகைமுறையிற் பிரித்தல் (Chromato Graphic Method of Separation): சமீப காலங்களில், வண்ணப் படிவு முறைகளில் அயனிகளைப் பிரிப்பது அடிக்கடி செய்யப் படுகிறது. வண்ணப் படிவு பகுப்பாய்வு முறையை[1] விஞ்ஞானத்தில் முதன்முதலில் 1903ஆம் ஆண்டு M. S. ஸ்வெட் (M. S. Tsvet) என்னும் ரஷ்ய விஞ்ஞானி பயன்படுத்தினார். குறிப்பிட்ட பரப்பில் கவரும் பொருள்கள், பல பொருள்களை அல்லது அயனிகளைத் தெரிந்தெடுத்துப் பரப்பில் கவருதல் செய்வது தான் இம் முறையின் முக்கியமான அம்சமாகும். எடுத்துக் காட்டாக, தனிச்சிறப்புடன் தயார் செய்யப்பட்ட (கிளர்வுற்ற) Al_2O_3 ஐத், துகளாக ஒரு கண்ணாடிக் குழாயிலிட்டு (படம் 27), சோதனைக்கு எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் கரைசலை, பரப்புக்கவர் அணிவரிசை என்று சொல்லப்படும் இத் தண்டினுள் ஊற்றவேண்டும். மிக அழுத்தமாகப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப் படும் பொருள், அல்லது அயனி முதலில் கவரப்படும் (தண்டின் மேல் பாகத்தில்) குறைந்த விசையுடன் கவரப்படும் பொருள்கள் கீழிறக்கப்பட்டு அங்குப் பரப்புக்கவர்ச்சி செய்யப்படும். இம்மாதிரியாக, கரைசலிலுள்ள பல கூறுகள் தண்டில் தனித்தனி மண்டலங்கள் உருவாகிப் பிரிக்கப் படுகின்றன. இம் மண்டலங்களை அதனதன் நிறங்களிலிருந்து அடையாளம் காணலாமாகையால், இம்முறைக்கு இப் பெயர் வந்தது. கீழ் வரும் எடுத்துக் காட்டை ஆராய்வோம். Cu++அயனிகளும் Co++அயனிகளும் உள்ள ஒரு கரைசலை Al_2O_3 ஐக் கொண்ட பத்தியில் வைத்துச் சிறிது நீரை மேலே ஊற்றினால், இரண்டு வெவ்வேறு நிறங்களையுடைய இரு மண்டலங்கள் உருவாகும். இதற்குப் பெயர் 'குரோமேட்டோகிராம்'



படம். 27. Cu++ அயனிகளையும், Co++ அயனிகளையும் தனித்தனியே பிரித்தெடுப்பதைக்காட்டும், பரப்புக் கவர்ச்சி நடைபெறும் தண்டு.

1. புன்ஸன் குடுவை; 2. பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும் பொருளைக் கொண்ட தண்டு; 4. புன்ஸன் குடுவை; 5. நீர்த்தாரைக் குழாய்.

1 வாய்பாட்டிலுள்ள அம்புக்குறிகள் ஈதல் பிணைப்புகளைக் குறிக்கும்.

வண்ணப்படிவு ஆகும். வெளிர் நீலமுள்ள Cu^{++} மண்டலம் மேலும், ஊதா நிறமுள்ள Co^{++} மண்டலம் கீழும் உருவாகின்றன. பிரிக்கப்படவேண்டிய பொருள்கள் அல்லது அயனிகள் நிறமற்ற வையாயின், வண்ணப் படிவை உருவகப்படுத்தவேண்டும். இதற்குப் பொருத்தமான செயலிகள் உண்டு. எடுத்துக்காட்டாக, நிறமற்ற Pb^{++} அயனிகளும், Hg^{++} அயனிகளுமுள்ள கரைசலை பத்தியில் வைத்து, பத்தியை உருவிளக்கப்படுத்த KI கரைசலைச் சேர்க்கவேண்டும். மஞ்சள் நிற PbI_2 மண்டலம் மேலும், சிவப்பு நிறமுள்ள HgI_2 மண்டலம் கீழும் காணப்படும்.

தனிப்பட்ட பொருள்கள் அல்லது அயனிகளை அளவறி முறையில் பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டுமானால், வண்ணப்படிவுப் பத்தியைத் தனியாக எடுத்துத் தனித்தனி மண்டலங்களைக் கொண்ட பகுதிகளை வெட்டி யெடுக்கவேண்டும். வெட்டி எடுக்கப்பட்ட பாகங்களைப் பொருத்தமான செயலிகளைக் கொண்டு செயல்படவைத்துப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட பொருள்களைக் கரைத்து, கரைசலைப் பகுப்பாய்வு செய்ய வேண்டும்.

பரப்புக் கவர்ச்சி வண்ணப்படிவு முறையுடன்கூட வீழ்படிவு வண்ணப்படிவு முறையும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. பரப்புக் கவரும் பொருளுடன், ஒரு வீழ்படிவாக்கியைக் கலந்து வைக்க வேண்டும். பத்தியிலுள்ள அயனிகளைப் பிரிப்பதற்கு, இவ்வயனிகள் அங்குள்ள வீழ்படிவாக்கியுடன் கலந்து கிடைக்கும் சேர்மங்களின் கரைதிறன் வேறுபாடுகளின் அளவுப் பயன்படுத்தப் படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ராக்குனேலின் ஃபெரான்ற பொருள்களில் குறைந்த கரைதிறனுடைய சேர்மங்களின் மண்டலங்கள் மேலும், மிகுந்த கரைதிறனுள்ள சேர்மங்களின் மண்டலங்கள் கீழும் உருவாகின்றன.

அயனிமாற்று வண்ணப்படிவு முறை, அனங்ககச் சேர்மங்களைப் பகுப்பாய்வு செய்வதற்குப் பெரிதும் பயன்படும். அயனி மாற்றிகள் பரப்பில் கவரும் பொருள்களாக இங்குப் பயன் படுத்தப்படுகின்றன. அயனிமாற்றிகள், நீரிற் கரையாததும், புறப்பரப்பில் உள்ள சில அயனிகளைக் கரைசலிலுள்ள அயனிகளுடன் மாற்றிக் கொள்ளக்கூடியதுமான பொருள்களாகும். வன்னீரை மென்னீராக்கும் பெர்முட்டைட், சல்ஃபொனேட் நிலக்கரி, பற்பல செயற்கை அயனிமாற்றப் பிசின்கள் ஆகியவை இவ்வகையிலடங்கும். அயனிமாற்றிகள், எதிர் அயனி மாற்றிகளென்றும், நேர் அயனி மாற்றிகள் எனவும் இரு வகைப்படும்.

மாற்றப்படத்தக்க ஹைட்ரஜன் அயனிகளையுடைய எதிர் அயனி மாற்றியை RH எனவும், கரைசலில் உள்ள உப்பை MeA எனவும் குறிப்பிட்டால், எதிர் அயனி மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளால் குறிக்கலாம்.

$$RH + MeA \rightleftharpoons RMe + HA$$
$$RH + Me^{+} \rightleftharpoons RMe + H^{+} \quad \ldots \quad (1)$$

இஃது ஒரு மீள் வினையாகும். ஆகவே, எதிர் அயனி மாற்றுப் பத்தியில் ஓர் உப்புக் கரைந்த கரைசலை வைத்தால், அதன் எதிர் அயனிகள் (Me^{+}) பரப்பில் கவரப்பட்டு, இதற்குச் சமானமான அமிலம் (H^{+} அயனிகள்) கரைசலுக்குள் விடப்படுகிறது. மாறாக, மாற்றியிலுள்ள Me^{+} அயனிகளை அமிலக் கரைசலை விட்டுச் செயல்பட வைத்தால், அதிலுள்ள H^{+} அயனிகள் முன்பு பரப்பில் கவரப்பட்ட Me^{+} எதிர் அயனிகளை இடப்பெயர்ச்சி செய்யும். அதாவது எதிர் அயனி மாற்றி மீண்டும் செயல்படும்படி செய்யப்படுகிறது.

ஒத்த நேர் அயனி மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$ROH + A^{-} \rightleftharpoons RA + OH^{-} \quad — \quad (2)$$

காரத்தைப் பத்தியின் வழியாகப் போகாவிட்டால், முதலில் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட A^{-} அயனிகளை OH^{-} அயனிகள் இடப்பெயர்ச்சி செய்து, ROH மாற்றி மீண்டும் செயல்படத் தொடங்கும்.

அயனிமாற்றி வண்ணப்படிவுமுறை, அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் பல வழிகளில் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, மிகக் குறைந்த அடர்வு நிலையிலுள்ள கரைசல்களில் அயனி அடர்வை உயர்த்துவதற்கு இம் முறை பயன்படுகிறது. இவ்வகையான கரைசலை முதலில் பத்தியின் வழியாகச் செல்லவிட்டுப் பரப்பில் கவரப்பட்ட அயனிகளைப் பிறகு குறைந்த அளவு கரைப்பானைக் கொண்டு கரைத்தெடுத்தல் பகுப்பாய்வுக்கு வேண்டிய அடர்வு நிலையிலுள்ள கரைசல் இப்பொழுது கிடைக்கும்.

கரைசலிலுள்ள உப்புகளின் அடர்வைக் காண்பதற்கு அயனி மாற்றல் முறை பயன்படுகிறது. உப்புக் கரைசலை ஹைட்ரஜன் உள்ள எதிர் அயனி மாற்றியின் வழியாகச் செலுத்தவும். பிறகு உப்பின் எதிர் அயனிகளை, முதலாவது சமன்பாட்டில் காட்டியபடி நீக்கி, கரைசலில் சமானமான அளவுள்ள அமிலத்தைச் சேரவிடுகிறது. இவ் வமிலத்தைக் காரத்தைக் கொண்டு தரம் பார்க்கவேண்டும். கண்டுபிடிக்கப்பட வேண்டிய கரை

சலில் உள்ள உப்பின் அளவை (அல்லது பொருத்தமான எதிர் எளிதில் அயனியின் அளவு எளிதில் கணக்கிட்டு விடலாம். எதிர் அயனி மாற்றிகளைச் சில நேர் அயனிகளை (PO_4^{---}, SO_4^{--} போன்றவை) அளவீடு செய்யும்பொழுது குறுக்கிடும் Cu^{++}, Ni^{++} போன்ற அயனிகளை நீக்குவதற்கும் பயன்படுத்தலாம்.

அயனிமாற்றி வண்ணப்பதிவுமுறை, சில எதிர் அயனிகளைப் பிரிப்பதற்கும் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாகப் பொருத்தமான ஹைட்ராக்சைடுகளின் பண்புகளில் உள்ள வேற்றுமைகளைப் பயன்படுத்தலாம். Fe^{+++} அயனிகள் Al^{+++} அயனிகள் ஆகியவற்றைப் பிரிக்கும்போது, முதலில் கரைசலை வண்ணப் பதிவு எதிர் அயனி மாற்றியின் வழியாகச் செலுத்தவேண்டும். இவ் வயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்படுகின்றன. பிறகு காரக்கலவைத் தண்டின் வழியாகச் செலுத்தப்படவேண்டும். $Fe(OH)_3$ தண்டிற்குள் தங்கிவிடும். ஆனல், $Al(OH_3)$, ஈரியல்பு உள்ளதாகையால் காரத்தில் AlO_2^- நேர்அயனியாகக் கரைந்து இறங்கிவிடும். இரும்பை, டின், டங்ஸ்ட்டன், மாலிப்டினம் ஆகிய உலோகங்களிலிருந்து பிரிக்க இம் முறை பயன்படுகிறது.

அயனிமாற்றியினல், எதிர் அயனியைப் பிரித்தெடுக்கும் வேருெரு முறையில், அணைவுச் சேர்மம் உண்டாவதைப் பயன் படுத்துகிருர்கள். எடுத்துக்காட்டாக, Bi^{+++} அயனியை Cu^{++} மற்றும் Pb^{++} ஆகியவற்றிடமிருந்து பிரிப்பதற்கு, இவ் வயனி களுள்ள கலவையை முதலில் ஓர் அயனிமாற்றித் தண்டின் வழியாகச் செலுத்திப் பிறகு பொட்டாசியம் அயோடைடுக் கரைசலைச் செலுத்தவேண்டும். Bi^{+++} அயனிகள் நிலைப்புத் தன்மையுள்ள $[BiI_4^-]$ அணைவு அயனிகளைக் கொடுக்கும் Pb^{++} அயனிகளும் Cu^{++} அயனிகளும் மாற்றமில்லாமல் தங்கிவிடும்; அணைவு அயனி இறங்கிவிடும்.

இதே விதமாக, அருமண் உலோகங்களை வண்ணப்பதிவு முறையில் பிரிப்பதற்கு, அவ் வுலோகங்களின் சிட்ரேட்டு அணைவுகளின் நிலைப்புத் தன்மையிலுள்ள வேறுபாடுகளைக் கொண்டு கணக்கிடலாம். கரைசலில் pH அளவை மாற்றுவதனல் அணைவின் நிலைப்புத் தன்மையை மாற்றியமைக்கலாம்.

ஏராளமான, பலவகைப்பட்ட அயனிகள் கரைசலில் இருப்பின், மாற்றிகளைப் பகுப்பாய்வுகளில் பயன்படுத்துவது கடினம். H^+ அயனிகள் இருப்பதால் வேறு பல சிக்கல்கள் உருவாகின்றன. பிற அயனிகள் அதிகமாக இல்லாத நீர்த்த நிலைக் கரைசல்களில் அயனிமாற்ற வண்ணப்பதிவு முறைகளைப் பகுப்பாய்வுக்குப் பயன்படுத்தலாம்.

வினுக்களும் உத்திக் கணக்குகளும்

1. கீழ்க்கண்ட முறைகளில் எடையறி பகுப்பாய்வு செய்யப் பயன்படும் தத்துவங்கள் யாவை? (a) வீழ்படிவாக்கல் முறை; (b) ஆவியாக்கல்முறை.

2. வீழ்படிவாகிய உருவம், நிறுக்கப்படும் உருவம் ஆகிய வற்றை வரையறுத்துக் கூறு. எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் இவ் விரண்டும் எப்படி அமைந்திருக்க வேண்டும்?

3. வீழ்படிவு உருவமாக அமைப்பதற்குக் கீழ்க்கண்ட கால்ஸிய உப்புகள் மிகப் பொருத்தமானவை எவை? $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $(Sp = 6{\cdot}1 \times 10^{-5})$, $CaCO_3$ $(Sp = 4{\cdot}8 \times 10^{-9})$, $CaC_2O_4.H_2O$ $(SP = 2{\cdot}6 \times 10^{-9})$?

4. $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ போன்றவை நிறுக்கப்படும் பொருளாக மிகுதியுடையனவா? பகுப்பாய்வில் இவற்றை ஏன் சுடுகிருர்கள்? $CaCO_3$ $CaSO_4$ போன்றனவ, CaOஐவிட வசதியான நிறுக்கப்படும் பொருள்களாகக் கருதப்படுகின்றன.

5. பாஸ்வரசை, $Mg_2P_2O_7$ ஆகவோ, அல்லது $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ ஆகவோ அளவீடு செய்யலாம். வீழ்படிவுகளில் ஒரே அளவு இழப்பு ஏற்பட்டால், எந்த வகையின் முடிவு அதிகமாகப் பாதிக்கப்படும்? நிறுக்கப்படும் உருவில் 1மி.கி. இழப்பு ஏற்பட்டதாகக்கொண்டு கணக்கிடவும்.

6. எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் Ca^{++} அயனிகள் ஏன் $(NH_4)_2\ C_2O_4$ஐக் கொண்டு வீழ்படிவு செய்யப்படுகின்றன? $Na_2C_2O_4$ஐக் கொண்டு செய்தால் என்ன? சில்வர் அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்கு HCl, NaCl ஆகியவற்றில் எது சிறந்தது?

7. அயனிப்பெருக்க விதியை, உத்தேசமான முறையிலும் திட்டமான முறையிலும் கூறுக. $CaCO_3$க்கு, இரண்டு முறையிலும் எப்படி எழுதுவது என்பதை விளக்குக.

8. கிளர்ச்சி மற்றும் வினைவலிவு எண் ஆகியவற்றை விவரிக்க. பிந்தியதை எச் சூழ்நிலைகளில் ஒன்று என மதிப்பிடலாம்?

9. $fFe^{+++} = 0{\cdot}20 : fCl^{-} = 0{\cdot}80$ ஆனுல், $0{\cdot}0083\ MFeCl_3$ கரைசலில், $^{a}Fe^{+++}$ மற்றும் $^{a}Cl^{-}$ ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் எவ்வளவு?

விடை: $^{a}Fe^{+++} = 0{\cdot}0017$கி. அ./லிட்டர். $^{a}Cl = 0{\cdot}02$கி. அ/லிட்டர்

10. ஒரு கரைசலின் அயனித்திறன் என்றுல் என்ன? கீழ்க்கண்ட கரைசல்களின் அயனித் திறன்களைக் கணக்கிடு.

(a) $0{\cdot}1MKCl$; (b) $0{\cdot}1MK_2SO_4$; (c) $0{\cdot}1MMgSO_4$; (d) $0{\cdot}1MAlCl_3$ (e) $0{\cdot}01MK_2SO_4+0{\cdot}01MAl_2(SO_4)_3$

விடை: (a) 0·1 (b) 0·3 (c) 0·4 (d) 0·6 (e) 0·18

11. $0{\cdot}01M$ $CaCl_2$ கரைசலில் Ca^{+++} அயனிகள் Cl^- அயனிகள் ஆகியவற்றின் கிளர்ச்சிகளைக் கணக்கிடு.

விடை: $^aC^{++}{}_9 = 0{\cdot}0054$கி.அ./லிட்டர்: $aCl = 0{\cdot}017$கி.அ./லிட்டர்

வழிவகை: முதலில் கரைசலின் அயனித்திறனைக் கணக்கிட்டுப் பிறகு III பட்டியலில் கண்டபடி வினைவலிவு எண்களைக் கண்டுபிடி.

12. $PbSO_4$, PbI_2 ஆகியவற்றின் கரைதிறன் முறையே 0·045கி, 0·300கி/லிட்டர் ஆகும். இவ் வுப்புகளின் அயனிப் பெருக்கங்களைக் கணக்கிடு. இவ் விரண்டில் குறைந்த கரை திறனுள்ள உப்பு நிறைந்த அயனிப் பெருக்கத்தைக் கொண்டிருப்பதேன். கீழ்க்கண்ட ஜோடிகளுக்கும் இம் முடிவு பொருந்துமா? $PbSO_4$ மற்றும் $SrSO_4$; Ag_2CrO_4 மற்றும் $Ag_2C_2O_4$?

விடை $2{\cdot}2\times10^{-8}$ மற்றும் $1{\cdot}1\times10^{-9}$; இல்லை. பொருந்தாது,

13. $AgNO_2$-ன் கரைதிறன் 4·15கி/லிட்டர் ஆகும். அயனிகளின் வினைவலிவு எண்களைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு அவ்வுப்பின் அயனிப் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடு.

விடை. $Sp = 5{\cdot}4\times10^{-4}$

14. CaC_2O_4-ன் கரைதிறன் [1] நீரில் இருப்பதைவிட $0{\cdot}01M$ $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசலில் எவ்வளவு குறைவு.

விடை (a) உத்தேசமான வாய்பாட்டைக் கொண்டு பார்த்தால் 200 மடங்கு குறைவு; (b) வினைவலிவு எண்ணைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு பார்த்தால் 78 மடங்கு குறைவு.

15 $0{\cdot}1MKCl$ கரைசலில் இருப்பதால், CaC_2O_4 -ன் கரைதிறன் எவ்வாறு பாதிக்கப்படுகிறது?

விடை: கரைதிறன் சுமார் மூன்று மடங்கு அதிகரிக்கிறது.

16. $CaCO_3$ கரைசல் (a) தெவிட்டாத நிலை; (b) தெவிட்டிய நிலை; (c) மிகத் தெவிட்டியநிலை ஆகிய நிலைகளில் இருப்பதற்கு வேண்டிய சூழ்நிலைகள் எவை? ஒரு $CaCO_3$ கரைசலைத் திடநிலைப் பொருளைச் சேர்க்காமல் தெவிட்டாத நிலையிலிருந்து, தெவிட்டிய நிலைக்கும் மிகத் தெவிட்டிய நிலைக்கும் எவ்வாறு மாற்றலாம்?

1 அயனிப் பெருக்கங்களின் மதிப்புகள் III அட்டவணையில் கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன.

அயனிப் பெருக்க விதியைப் பயன்படுத்தி (a) வீழ்படிவு உருவாதல்; (b) வீழ்படிவு கரைதல் ஆகிய இரு செயல்களுக்கும் ஏற்ற சூழ்நிலைகள் யாவை?

18. $CaSO_4$-ன் கரைதிறன் 2கி/லிட்டர் ஒரு தெவிட்டிய கால்சியம் சல்ஃபேட்டு கரைசலுடன் அதே பருமனளவு உள்ளதும், 0.0248கி. $(NH_4)_2$ C_2O_4 லிட்டர் கொண்டதுமான கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. கரைசலில் Ca^{++} அயனி அடர்வு, $C_2O_4^{--}$ அயனி அடர்வு ஆகிய இரண்டையும் பெருக்கி CaC_2O_4 வீழ்படிவு உண்டாகுமா ஆகாதா எனக் கணக்கிடு.

விடை: $[Cu^{++}]\ C_2O_4^{--}] = 7.5 \times 10^{-7}$ வீழ்படிவு உண்டாகும்.

19. AgCl, AgBr ஆகியவற்றின் அயனிப் பெருக்கங்களின் அளவுகளைப் பயன்படுத்தி, ஒவ்வொரு வகையிலும் 200மி.லி. தெவிட்டிய கரைசலில் எவ்வளவு வெள்ளியின் அளவு வேறுபட்டிருக்கும்?

விடை: 0.00031 கி.

20. 0.7கி $CaCO_3$-ல் இருந்து கிடைத்த கரைசலில் உள்ள Ca^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்கு 0·25M $(NH_4)_2$ C_2O_4 கரைசலில் எத்தனை மி.லிட்டர்கள் தேவை?

விடை: சுமார் 28மி.லி. (50% மிகையாகச் சேர்த்தால் சுமார் 42மி.லி·).

21. 1கி $[NH_4)$ Fe (SO_4) $12H_2O$ ஐக் கரைத்த கரைசலில் உள்ள இரும்பை, வீழ்படிவாக்க 2.5% எடையளவுள்ள NH_3 கரைசலில் (ஒ. அ. 0.99) எவ்வளவு மி.லி. தேவைப்படும்.

விடை: சுமார் 4.3 மி.லி (50% மிகையாகச் சேர்த்தால் சுமார் 6 மி.லி).

22. $BaCl_2$ ஐச் சமானமான அளவு H_2SO_4 ஐச் சேர்த்து வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது, 200 மி.லி கரைசலில் உள்ள $BaSO_4$ $(SP \approx 1 \times 10^{-10})$-ன் எடையளவு என்ன? வீழ்படிவாக்கல் முற்றுப்பெற்றதாகக் கொள்ள முடியுமா?

விடை: சுமார் 0.0005கி ; இல்லை.

23. 22ஆவது வினவில் கண்ட சூழ்நிலைகளில், SO_4^{--} அயனி அடர்வு 0.0001கி. அயனி/லிட்டர் வரை வரும்படி H_2SO_4 ஐச் சேர்த்தால், $BaSO_4$-ன் கரைதிறனில் ஏற்பட்ட குறைவு எவ்வளவு?

விடை : 0.000005 கி.

24. 0·3398கி. அளவு $AgNO_3$ உப்பைக் கொண்ட 100மி.லி. கரைசலில் உள்ள Ag ஐ வீழ்படிவு செய்வதற்கு, 17மி.லி. 0.1M, HCl பயன்படுத்தப்பட்டது. வீழ்படிவாகாமல் கரைசலில் தங்கியிருக்கும் வெள்ளியின் அளவைக்(மோல்களில்) கணக்கிடு. மேலும், பிழையின் சதவீதத்தையும் கணக்கிடு.

விடை : சுமார் 3×10^{-4}M; சுமார் 15%

25. 24ஆவது வினவில், 17மி.லி. க்கு பதிலாக 21மி.லி. 0.1 *M*. HCl கரைசலைச் சேர்த்தால், பிழையின் சதவீதமென்ன?

விடை : சுமார் 0.08%

26. வீழ்படிவு செய்யும் பொழுது வீழ்படிவாக்கியை எதற்காக மிகையாகச் சேர்க்கிறோம்? இப்படிச் சேர்ப்பது மிகமிக அதிகமாகவும் ஏன் இருக்கக் கூடாது?

27. 50% மிகையாகவுள்ள, 50மி.லி, 0.03 *M* K_2SO_4ஐ 50மி.லி. 0.02 *M* Ca Cl_2 கரைசலுடன் சேர்க்கவும். கரைசலில் எவ்வளவு $CaSO_4$ கரைந்து நிற்கும். $CaSO_4$ போன்றவை, நிறுக்கக்கூடிய பொருளாக எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் அமையமுடியுமா[1]?

விடை: 0.0775 கி; அமையமுடியாது.

28. அரிதிற் கரையும் மின்பகு பொருள்கள் வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெறுவதற்கு, கரைசலில் pH அளவு எவ்வகையில் செயல்படுகிறது என்பதை விவரி. எந்தச் சூழ்நிலைகளில் இஃது அழுத்தம் திருத்தமாகவும் எச் சூழ்நிலைகளில் புறக்கணித்து விடக்கூடியதாகவும் செயல்படுகிறது?

29. $Al(OH)_3$ வீழ்படிவு அனேகமாக முற்றிலும் வீழ்படிவாவதற்கு ஏற்ற pH அளவு என்ன?

விடை : pH = 5.3

30. (a) Cu $(OH)_2$. (b) Cd $(OH)_2$ ஆகியவை முற்றிலும் வீழ்படிவாவதற்கு ஏற்ற pH அளவு என்ன?

(a) pH = 7·4; (b) pH = 10

31. எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் அரிதிற்கரையும் உப்புகள் அனேகமாக முற்றிலும் வீழ்படிவாதற்கு ஏற்ற pH அளவை எந்தக் காரணிகள் நிர்ணயிக்கின்றன? சில எடுத்துக் காட்டுகளைக் கொடுக்கவும்.

1 இவ் வினவுக்கு விடைகாணும் பொழுது, $CaSO_4$ வீழ்படியிலிருந்து. கரைசலுக்குச் செல்லும SO_4^{--} அயனியின் அடர்வைப் புறக்கணிக்கக் கூடாது.

32. (a) $(NH_4)_2 C_2O_4$; (b) $(NH_4)_2 CO_3$ ஆகிய இரு வீழ்படி வாக்கிகளைக் கொண்டு Ba^{++} அயனிகளை முற்றிலும் வீழ்படி வாக்குவதற்கு ஏற்ற pH அளவுகளைக் கண்டுபிடி. இங்கு வீழ்படி வாக்கிகளின் அடர்வு, வீழ்படிவாக்கல் முடிந்த பிறகு 0.1*M* ஆக இருப்பதாகக் கொள்ளவும்.

விடை: (a) pH = 4.3; (b) pH = 9.1

33. $(NH_4)_2S$, வீழ்படிவாக்கியை 50% மிகையாகக் கொண்ட கரைசலை 0.1 *M*, நாக உப்பைக் கொண்ட கரைசலில் உள்ள Zn^{++} முழுவதையும் ZnS ஆக வீழ்படிவாக்குவதற்கு ஏற்ற pH அளவைக் கண்டுபிடி.

விடை pH = 3.3

34. மறைத்துவிடுதல் என்றால் என்ன? பகுப்பாய்வில் அதன் சிறப்பு என்ன? குறிப்பிட்ட மறைக்கும் செயலியைக் கொண்டு குறிப்பிட்ட அயனியை மறைப்பதற்கு எந்தெந்தக் காரணிகளைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும்? மிகையாக மறைக்கும் செயலியைப் பயன்படுதுவதன் சிறப்பு என்ன? கரைசலின் pH அளவு எப்பொழுது மறைத்தலின்மேல் செல்வாக்கைச் செலுத்துகிறது. எடுத்துக்காட்டுகள் கொடுக்கவும்.

35. வீழ்படிவாக்கியை மேலும் மேலும் மிகையாகச் சேர்த்துக் கொண்டு போகும்பொழுது வீழ்படிவின் கரைதிறன் எவ்வாறு பாதிக்கப்படுகிறது? 50% மிகையாக வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்த்து அரிதிற்கரையும் மின்பகுபொருள்களை வீழ்படிவு செய்யவேண்டும் என்னும் விதி எப்பொழுதும் எல்லாச் சூழ்நிலைகளிலும் பொருந்துமா?

36. படிகவடிவுடைய வீழ்படிவுகள் உருவாதற்குக் குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளை நிர்ணயிப்பதன் நோக்கங்கள் யாவை? இச் சூழ்நிலைகள் யாவை? இவ் வேளைகளில், வீழ்படிவாக்கப்பட்டுள்ள சேர்மத்தைப் பொறுத்துக் கரைசலின் மிகத் தெவிட்டிய நிலை எப்படிச் செயல்படுகிறது?

37. படிகவடிவுள்ள வீழ்படிவுகள் பழுத்துக் கொண்டிருக்கும் பொழுது நிகழும் செயல்கள் யாவை? பகுப்பாய்வில் இப்படிப் பழுக்க வைப்பதன் முக்கியத்தை விவரி.

38. கூழ்மப் பொருட்கள் என்றால் என்ன? பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது இவை உண்டாகாமல் தடுக்க வேண்டிய காரணங்கள் யாவை? தோய்மமாக்கல் என்றால் என்ன? இதை எவ்வாறு செயல்படுத்தலாம்?

38. படிகவடிவற்ற வீழ்படிவுகளை எந்தச் சூழ்நிலையில் வீழ்படிவாக்கலாம், இங்கு, அடர்வு அதிமாகவுள்ள கரைசல்களைப் பயன்படுத்துவது எவ்வகையில் நன்மை பயக்கும்? பிறகு, வெந்நீரை ஊற்றுவதால் என்ன விளைவு ஏற்படுகிறது?

40. சகவீழ்படிவாதல் என்றால் என்ன? மாசுப் பொருட்கள், மூலப் பொருட்களுடன் சேர்ந்து வீழ்படிவாதற்கும் இதற்குமுள்ள வேற்றுமை என்ன? எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் சகவீழ்படிவாதலைத் தடுக்க வேண்டியதன் காரணம் என்ன?

41. மிகக் குறைந்த அளவுள்ள பல வகைப்பட்ட மாசுப் பொருள்களை அளவீடு செய்யும் பொழுது, சகவீழ்படிவாதலின் முக்கியம் என்ன?

42. Cu^{++} அயனிகள் மிகக்குறைந்த அளவில் கரைசலில் இருக்கும்பொழுது H_2S அதை வீழ்படிவு செய்வதில்லை. ஆனால், பாதரச உப்பை முதலில் சேர்த்துவிட்டுப் பிறகு H_2Sஐச் செலுத்தினால் HgS உடன் CuS உம் வீழ்படிவடைகிறது. இங்கு HgS எவ்வாறு செயல்படுகிறது?

43. பரப்புக் கவர்ச்சி என்றால் என்ன? எக் காரணத்தால் பரப்பில் கவர்ச்சி ஏற்படுகிறது? படிகவடிவுள்ள அல்லது படிகவடிவற்ற வீழ்படிவுகள் ஆகியவற்றில் எவை கரை பொருள்களை அதிகமாகப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன? இதற்கு விளக்கம் என்ன?

44. கரைசலிலுள்ள பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்படும் பொருளின் (1) வெப்பநிலை, (2) அடர்வு ஆகியவை பரப்புக் கவர்தலை எவ்வாறு பாதிக்கின்றன? தேர்ந்தெடுத்துப் பரப்புக் கவர்தல் எவ்வாறு நிகழ்கிறது? கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் படிகக் கூண்டில் எந்த அயனிகள் எந்த அயனிகளைவிட அதிகமாகப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்படுகின்றன? உட்புறப் பரப்புக் கவர்ச்சி என்றால் என்ன?

45. சில்வர் நைட்ரேட்டின் கரைதிறனைவிடச் சில்வர் அசிட்டேட்டின் கரைதிறன் குறைவு என்றால், குளோரைடு அயனியைக்கொண்டு வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது எந்த உப்பைப் பயன்படுத்தினால் AgCl-ன் தூய்மை அதிகமாயிருக்கும்?

46. (a) NaOH ஐ மிகையாகக் கொண்ட கரைசலிலும், (b) $FeCl_3$ ஐ மிகையாகக் கொண்ட கரைசலிலும், $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவாக்கப்படுவதாகக் கொண்டால் ஒவ்வொன்றிலும், முதனிலை, இரண்டாம் நிலை பரப்புக் கவர்ச்சிகளை விவரி.

47. உட்கவர்தல் என்றால் என்ன? பலவகையான உட்கவர்தலின் பெயர்கள் யாவை?

48. கூடியவரை, பலதரப்பட்ட (a) எதிர்அயனிகள் (b) நேர் அயனிகள் ஆகியவை பரப்புக் கவரப்படாமல் CaC_2O_4ஐ வீழ்படிவாக்குவது எவ்வாறு என விவரி.

49. ஒத்தவடிவுடைமை என்றால் என்ன? கலவைப் படிகங்கள் என்றால் என்ன? எடுத்துக்காட்டுகள் தரவும். சகவீழ்படிவாதலில், ஒத்தவடிவுடைமையின் பங்கு என்ன?

50. படிக வடிவுள்ள கூண்டு உருவாவதற்கு, ஒத்த வடிவுடைமை சார்ந்த அயனிகளை இடமாற்றம் செய்வது எந்தெந்த வகைகளுக்குச் சாத்தியமாகும்?

51. KClஉம் KBrஉம் ஒத்த வடிவுடைய படிகங்கள் ஆனால் KClஉம் NaClஉம் ஒத்தவடிவுடையவை அல்ல. இவ் வேறுபாட்டின் காரணத்தை விவரி.

52. சகவீழ்படிவாதலைக் குறைப்பதற்குப் பயன்படும் முறைகள் யாவை? திரும்பப் படிகமாக்கல் என்றால் என்ன? அஃது எப்படிச் செய்யப்படுகிறது?

53. வீழ்படிவுகளைக் கழுவுதலின் நோக்கம் என்ன? கழுவுவதற்குப் பயன்படும் திரவத்தைத் தேர்ந்தெடுப்பதற்கு வழிகாட்டிகளாகவுள்ள காரணங்கள் யாவை?

54. 0.3 கி. $CaCO_3$ வீழ்படிவு 300மி.லி. நீரைக் கொண்டு கழுவப்படுகிறது. வீழ்படிவிற்கும், கரைச்சலுக்கும் சமநிலை ஏற்பட்டுவிட்டதாகக் கொண்டு $CaCO_3$ எவ்வளவு கரைந்து நிற்கிறது என்பதைக் கணக்கிடவும். இப்படிக் கரைவதால் ஏற்படும் இழப்பின் சதவீதம் எவ்வளவு எனக் கணக்கிடு.

விடை : 0.0021 கி; 0.70%

55. 54ஆவது வினாவில், வீழ்படிவை, 0.1*M*, $(NH_4)_2CO_3$ஐக் கொண்டு கழுவுவதாகக் கொண்டு கணக்கிடு.

விடை : 1.44×10^{-6} கி; $\sim$ 0.0005%

56. சுத்தமான நீரைக்கொண்டு கழுவும் பொழுது, வடிதாளின் துளைகள் வழியாக வீழ்படிவு இறங்கி விடுவதன் காரணங்கள் யாவை? இவ் விளைவை எவ்வாறு போக்கலாம்?

57. இறுத்தெடுத்தல் முறையில் வீழ்படிவுகள் எவ்வாறு கழுவப்படுகின்றன? வடிதாளில் வைத்துக் கழுவுதலைவிட இம்முறை எவ்வாறு அதிகப்பயனுள்ளதாகும்?

58. வீழ்படிவைச் சுத்தம் செய்யும்போது முதலில் சேர்க்கப்பட்ட திரவத்தின் பகுதி முழுவதும் வழக்கப்பட்ட பின்புதான் அடுத்த பகுதியைச் சேர்க்கவேண்டும் என்பது ஏன்? விளக்குக.

59. வீழ்படிவைக் கழுவும் பொழுது எவ்வகை மிகவும் பயனுள்ளதாக இருக்கும்? (1) தடவைக்கு 50மி.லி. திரவமாக இரண்டு தடவைகளில் பயன்படுத்தல் (2) தடவைக்கு 10மி.லி. திரவமாகப் பத்துத் தடவைகளில் பயன்படுத்தல்.

60. சாம்பலில்லாத வடிதாள் என்றால் என்ன? எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் எந்தெந்தத் தரங்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. வடிமூசைகளின் நன்மைகள் யாவை?

61. வீழ்படிவுகள் வடிதாள்களுடன் சேர்த்து எப்பொழுது சுடப்படுகின்றன? இரண்டையும் பிரித்து எப்பொழுது சுடப்படுகின்றன?

62. மாற்றுக் காரணி என்றால் என்ன? அஃது எதைக் குறிக்கிறது? கீழ்க்கண்டவற்றிற்கு மாற்றுக் காரணிகளைக் கணக்கிடு. (1) $BaSO_4$-ல் உள்ள சல்ஃபரைக் கணக்கிட; (2) Ag_2S-ன் எடையிலிருந்து Ag-ன் எடையைக் கணக்கிட; (3) $Zn_2P_2O_7$-லிருந்து Zn-இன் எடையைக் கணக்கிட.

விடை : (1) 0·1374; (2) 0·8706; (3) 0·4288

63. கீழ்க்கண்டவற்றைக் கணக்கிட வேண்டிய மாற்றுக் காரணிகளைக் கணக்கிடு: (1) $BaSO_4$-ன் எடையிலிருந்து $BaCl_2.2H_2O$-ன் எடையைக்காண; (2) CaO-விலிருந்து $Ca_3(PO_4)_2$-ன் எடையைக்காண; (3) $Mg_2P_2O_7$-லிருந்து $Ca_3(PO_4)_2$-ன் எடையைக் காண; (4) $PbCrO_4$-லிருந்து Cr_2O_3-ன் எடையக் காண.

விடை: (1) 1·047; (2) 1·844; (3) 1·393; (4) 0·2352.

64. 0·5000கி. சில்வர் நைட்ரேட்டுள்ள கரைசலிலிருந்து 0·4216கி. சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவானால், சில்வர் நைட்ரேட்டிலுள்ள சில்வரின் சதவீதமென்ன? சுத்தமான சில்வர் நைட்ரேட்டிலுள்ள சில்வரின் சதவீதத்தையும் மேலே கண்ட முடிவில் கிடைத்த சதவீதத்தையும் ஒப்பிட்டுப் பகுப்பாய்வின் துல்லியத்தைச் சரிபார்.

65. இரும்பை Fe_2O_3 ஆக அளவீடு செய்யும் பொழுது, Fe_2O_3-ன் எடை 0·2கி. ஆக இருந்தால், மிகப் பொருத்தமாயிருக்குமானால், ஃபெர்ரஸ் சல்பேட்டின் ($FeSO_4 7H_2O$) எடை எவ்வளவு எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்?

விடை : சுமார் 0·7 கி.

66. Zn ஐ, $Zn_2P_2O_7$ ஆக மாற்றி அளவீடு செய்வதற்கு 20% Zn ஐக் கொண்ட உலோகக் கலவையின் எடை எவ்வளவு எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்? இங்கு வீழ்படிவாகும் பொருள் படிகவடிவுள்ள $ZnNH_4PO_4$ ஆகும்.

விடை : சுமார் 1 கி.

67. கரைப்பானைத் தேர்ந்தெடுப்பதற்கு எந்தெந்தக் காரணங்கள் வழிகாட்டியாக அமைகின்றன?

68, வீழ்படிவுகளை உருக்குவதற்குப் பயன்படும் முக்கியமான இளக்கிகளின் பெயர்களைக் குறிப்பிடு. கீழ்க்கண்ட உருக்குதல் வினைகளில் நிகழும் செயல்களுக்கு, வேதிச் சமன்களை எழுதவும். (a) Al_2O_3 உடன் $KHSO_4$; (b) SiO_2 உடன் Na_2CO_3 உம் K_2CO_3 உம் சேர்ந்த கலவை; (c) Cr_2O_3 உடன் Na_2CO_3 உம் KNO_3 உம் சேர்ந்த கலவை; (d) Cr_2O_3 உடன் Na_2O_2.

69. வெவ்வேறு அயனிகளைப் பிரிப்பது எப்பொழுது தேவைப் படுகிறது? இப்படிச் செய்வது பண்பறி முறையிலிருப்பதைவிட அளவறி முறையில் அதிகமான நேரமெடுப்பதற்கும் சிக்கலாயிருப்பதற்குமான காரணங்கள் யாவை?

70. அயனிகளைப் பிரிப்பதற்குப் பயன்படும் முக்கியமான அனங்கக வீழ்படிவாக்கிகளின் பெயர்களைக் குறிப்பிடு. இவை பயன்படுத்தப்படும் எடுத்துக்காட்டுகளைக் கொடுக்கவும். அனங்கக வீழ்படிவாக்கிகளைவிட அங்கக வீழ்படிவாக்கிகளின் மேலான பயன்கள் யாவை?

71. உட்புற அணைவு உப்புகள் என்றால் என்ன? எடுத்துக் காட்டுகள் கொடுக்கவும். பகுப்பாய்வுகளில் இவ்வணைவுகளின் எந்தெந்தப் பண்புகள் பயன்படுகின்றன? அணைவுகளாக வீழ்படிவாக்கி அயனிகளைப் பிரிக்கும் போக்கின்மேல் ஆதிக்கம் செலுத்தும் வகையில் எந்தெந்த நிலையற்ற காரணிகளைப் பயன் படுத்தலாம்?

72. வடித்திறக்குதல் என்றால் என்ன? அயனிகளைப் பிரிப் பதற்கு இம் முறை எவ்வாறு பயன்படுகிறது?

73. பரப்புக்கவர் வண்ணப் பதிவு மூலமும். வீழ்படிவு வண்ணப்பதிவு மூலமும், அயனிகள் எவ்வாறு பிரிக்கப்படுகின்றன? அயனி மாற்ற வண்ணப் பதிவுமுறையின் தத்துவமென்ன? அளவறி பகுப்பாய்வில் இம் முறை எவ்வாறு பயன்படுத்தப் படுகிறது.

3. எடையறி அளவீடுகளில் எடுத்துக்காட்டுகள்

(Examples of Gravimetric determinations)

36. பேரியம் குளோரைடிலுள்ள படிகநீரை அளவிடல் (Determination of Water of Crystallization in Barium Chloride)

'படிக நீர் என்பது, நீர் உள்ள படிகங்கள் எனச் சொல்லப் படும் சில பொருள்களின் படிக அமைப்பில் ஒரு பகுதியாகவுள்ள நீராகும். இவ்வகையான படிகங்களின் உள்ளமைந்த நீரின், அளவு $BaCl_2 . 2H_2O$; $CuSO_4 . 5H_2O$; $Na_2SO_4 . 10H_2O$; $Na_2SO_4 . 7H_2O$ போன்ற பொருள்களின் வரையறுக்கப்பட்ட வேதிவாய் பாட்டிற்குப் பொருத்தமாயிருக்கும். இக் காரணத்தால் சில வேளைகளில் இதை வேதிவாய்பாடு சார்ந்த நீர் எனச் சொல்லுவதுண்டு'.

ஒரு நீருள்ள படிகத்தை, நீராவியற்ற பாத்திரத்தில் மூடி வைத்தால், அஃது அரைகுறையாகப் பிரிந்து, நீரற்ற பொருளாகவும் நீராவியாகவும் மாறுகிறது. அந்த வெப்ப நிலையில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் நீருள்ள படிகத்திற்கு மாறிலியாகவுள்ள அளவு வரும்வரைதான் பாத்திரத்திலுள்ள நீராவியின் அழுத்தம் தொடர்ந்து மாறுகிறது. இதற்குப் பெயர் நீருள்ள படிகத்தின் ஆவியழுத்தம் ஆகும். இங்கு ஓர் இயக்கச் சமநிலை உருவாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக,

$$BaCl_2 . 2H_2O \rightleftharpoons BaCl_2 + 2H_2O$$
$$CuSO_4 . 5H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + 5H_2O$$

1 அமைப்புச் சார்ந்த நீர் என்று சொன்னாலும் வாய்பாடு சார்ந்த நீர்தான், படிகநீருக்கு மாறாக, அமைப்புச் சார்ந்த நீர் என்பது H_2O மூலக்கூறுகளாக இருப்பதில்லை, ஆனால், பொருளைச் சூடு காட்டிப் பிரிக்கும் பொழுது அதிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகளும் ஆக்ஸிஜன் அயனிகளும் சேர்ந்து உருவாகும் நீர் ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக,

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$
$$H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$$

குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் நீருள்ள வெவ்வேறு பொருள் களுக்கு ஆவியழுத்தம் வெவ்வேறு அளவில் இருக்கும். எடுத்துக் காட்டாக, 30 செ. வெப்பநிலையில், கிளாபர்ஸ் உப்பு $Na_2SO_4.H_2O$-ன் ஆவியழுத்தம் 27மி. மீ. பாதரச அளவாகவும், காப்பர் சல்ஃபேட்டு $CuSO_4.5H_3O$-விற்கு 12.5 மி. மீ ஆகவும், பேரியம் குளோரைடு, $BaCl_2.2H_2O$ விற்கு 5மி. மீ. ஆகவும் உள்ள காற்றில் திறந்துவைப்பதால் நீருள்ள படிகங்களின் பண்புகளில் ஏற்படும் மாற்றங்களுக்கு, அவற்றின் ஆவியழுத்தத்தில் உள்ள வேறுபாடுகள்தான் காரணம். காற்றிலுள்ள பகுதி நீராவி அழுத் தத்தைவிட, ஒரு நீருள்ள பொருளின் ஆவியழுத்தம் கூடுத லாக இருப்பின், அப்பொருள் தூள்பூக்க ஆரம்பிக்கும். அதாவது, அப் பொருள்கள் சாதாரண வெப்பநிலையில் படிகநீரை இழந்து விடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கிளாபர்ஸ் உப்பு, சலவை உப்புப் போன்ற பிறபொருள்கள் காற்றில் திறந்து வைத்தால் தூள் பூத்து விடுகின்றன. இதற்கு மாறாக, குறைந்த ஆவி யழுத்தமுடைய நீருள்ள படிகங்கள் தூள்பூத்து விடுவதில்லை. சில நீராவியைக் காற்றிலிருந்து உறிஞ்சவும் செய்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, $CaCl_2.2H_2O$ என்னும் குறைவான நீருள்ள படிகம் மேலும் நீரை உறிஞ்சி $CaCl_2.6H_2O$ என்னும் நீருள்ள படிகமாக மாறுகிறது. $CaCl_2.2H_2O$, நீராவியை உறிஞ்சுவதால் தான், ஈரஉலர்த்திகளிலும், வாயுக்களை உலர்த்தும் பொருளாக அவை பயன்படுகின்றன.

நீருள்ள படிகங்களைச் சூடு செய்தால் நீரைவெளிவிட்டு அவை பிரிந்து விடுகின்றன. இதுதான் ஆவியாதல் முறையில், நீருள்ள படிகங்களிலிருக்கும் படிக நீரை அளவிடும் முறையின் அடிப்படையாகும். இப்பொழுது நாம் பார்த்துக்கொண்டிருக்கும் அளவீட்டில் நிறுக்கும் பாட்டிலில் நிறுத்து எடுத்த மாதிரிப் பொருளான $BaCl_2. 2H_2O$ஐச் சுமார் 120° முதல் 125° செ. வரை வெப்பநிலையில் அதன் எடை மாறாமலிருக்கும்வரை உலர்த்தும் அடுப்பில் சூடு செய்யப்படுகிறது (அதாவது, எடை மாறிலி யாகும்வரை உலர்த்தப்படுகிறது). எடை மாறிலியானவுடன், நீர் முழுவதும் வெளியேறி விடுவது வெளிப்படை. மாதிரியின் எடையிழப்பும் வெளியேறிய நீரின் எடையும் சமம்.

இவ் வளவீட்டிற்கு, திரும்பப் படிகமாக்கப்பட்டதும் வேதித் தூய்மையுடையதுமான உப்பைப் பயன்படுத்தவேண்டும். அப் பொழுதுதான் விடையை, பேரியம் குளோரைடு வாய் பாட்டிலிருந்து சரிபார்க்க முடியும்.

—செய்முறை (Procedure) மாதிரி எடுத்தல்: நிறுக்கும் குப்பியை நன்றாகக் கழுவி, உலர்த்தும் அடுப்பில் உலர்த்தி, தராசுக்குப் பக்கத்திலுள்ள உலர்த்தியில் மூடியைத் திறந்து வைத்துச் சுமார் 20 நிமிடங்கள் குளிரவிடவும்.[1]

பிறகு நிறுக்கும் பாட்டிலை மூடியுடன், பகுப்பாய்வுத் தாரசில் வைத்து, விதிகளுக்குட்பட்டுத் துல்லியமாக நிறுக்கவும். அண்மையில் திரும்பப் படிகமாக்கப்பட்ட $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-ஐச் சுமார் 1·5 கி. அளவுக்கு, பாட்டிலில் வைத்து மூடி, மீண்டும் துல்லியமாக நிறுக்கவும்.[2]

உலர்த்தல் : மூடியை பாட்டிலின் மேல் சாய்வாக வைத்து, உலர்த்தும் அடுப்பில் தரையில் வைக்காமல் ஒரு தட்டின்மேல் பாட்டிலை வைக்கவும். உன்னுடைய பெயரைப் பொறித்த சிறு துண்டுக்காகிதத்தைப் பாட்டிலுக்கு அடியில் வைக்கவும். சுமார் 125° செ. வெப்பநிலையில் சுமார் 2 மணி நேரத்திற்குப் பாட்டிலை அடுப்பில் விட்டுவைக்கவும்.

இந்த நேரத்தை வீணாக்காமல், $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-ல் உள்ள Ba^{++}, Cl^- ஆகியவற்றின் எடையைக் கணக்கிடலாம்.

இரண்டு மணி நேரத்திற்குப் பிறகு, ஒரு மூசை இடுக்கியைக் கொண்டு நிறுக்கும் பாட்டிலையும் மூடியையும் உலர்த்தியினுள் வைக்கவும். தராசுக்குப் பக்கத்தில் உலர்த்தியைச் சுமார் 20 நிமிடங்கள் வைக்கவும். பிறகு பாட்டிலை எடுத்து, மூடி, எடை காணவும். நிறுக்கும் பாட்டிலை அதிலுள்ள பொருளுடன் உலர்த்தும் அடுப்பில் வைத்துச் சுமார் ஒரு மணி நேரம் விட்டு வைக்கவும் (பாட்டிலைத் திறந்து வைக்கவேண்டும்). பிறகு குளிர விட்டு நிறுக்கவும்.

இரண்டாவதாகக் கண்ட எடை முதலில் கண்டதற்குச் சமமாயிருப்பினும் அல்லது அதற்கு 0·0002 கிராமுக்கு அதிகப்படாமல் வேறுபடாமலிருப்பினும், அனேகமாகப் படிக நீர் முழுவதும் வெளியேறி விட்டதாகக் கொள்ளலாம். இல்லையெனில் எடை மாறிலியாகும்வரை தொடர்ந்து உலர்த்தல், நிறுத்தல் ஆகியவற்றைச் செய்யவும். மீண்டும் மீண்டும் நிறுத்

1 சூடேறிய நிறுக்கும் பாட்டிலை மூடிவைக்கக் கூடாது. அப்படி வைத்தால் குளிர்ந்தவுடன் மூடியைத் திறப்பது கடினமாகவும், சில வேளைகளில் திறக்க முடியாமலும் போகலாம்.

2 தேவைப்பட்ட அளவை (1·4–1·5 கி.) முதலில் சாதாரண தாரசல் உத்தேசமாக நிறுத்து எடுத்து, பிறகு நிறுக்கும் பாட்டிலில் வைத்துத் துல்லியமாக நிறுப்பது வசதியாயிருக்கும்,

தெடுத்த எடை முடிவுகளை, சோதனைச்சாலை நோட்டுப் புத்தகத்தில் எழுதி வைக்கவும். அவை சமமாயிருப்பினும் இதைச் செய்ய வேண்டும். பதிவுப் புத்தகத்தில் பதிவு செய்யப்படாத எந்த முடிவும், சோதனையில் கண்ட முடிவாகாது என உன்னுடைய ஆசிரியர் நினைப்பார் என்பதை மறத்தல் கூடாது. துல்லியமான பகுப்பாய்வு முடிவுகளுக்கு எடை மாறிலியாயிருக்க வேண்டு மென்பது ஒரு முக்கியமான தகுதியாகும்.

நடுவில் வேலையை நிறுத்தவேண்டுமானால், நிறுக்கும் பாட்டிலை, உலர்த்தியில் விட்டு வைக்கவேண்டும். கால்ஸியம் குளோரைடு நீராவியை உறிஞ்சிக் கொண்டிருப்பதால், பொருள் உலர்வது தொடர்ந்து நடந்து கொண்டிருப்பது வசதியா யிருக்கும். உலர்த்தியின் மூடி நன்றாக மெழுகிட்டு மூடியிருந் தால், உலர்தல் நன்றாக நடக்கும்.

கணக்கிடுதல் (Calculation): சோதனைச் சாலைக்கு குறிப் பேட்டில், கீழ்க்கண்ட விவரங்கள் கண்டிருப்பதாகக் கொள் வோம்.

பொருளுடன் பாட்டிலின் எடை	... ...	9·5895 கி.
பாட்டிலின் எடை	... ...	8·1320 ,,
$BaCl_2$ $2H_3O$-ன் எடை	... ...	1·4575 ,,

உலர்த்திய பிறகு, பொருளுடன் பாட்டில் எடை,

I	... ...	9·3758 கி.
II	... ...	9·3748 ,,
III	... ...	9·3749 ,,

முதலில் கண்ட எடையைத் (9·3758 கி.) தள்ளிவிட்டு, மாதிரியிலுள்ள படிக நீரைக் கணக்கிடுறோம்.

$$\begin{array}{r} 9{\cdot}5895 \\ -\,9.3748 \\ \hline 0{\cdot}2147 \text{ கி.} \end{array}$$

$BaCl_2$. $2H_2O$-ல் உள்ள படிகநீரின் சதவீதத்தைக் கணக்கிட லாம்.

1·4575 கி. பொருளில் உள்ள நீரின். எடை 0·2147 கி

100 ,, ,, ,, y கி.

$$y = \frac{0{\cdot}2147 \times 100}{1{\cdot}4575} \%$$

நான்கு இலக்கங்களைக் கொண்ட மடக்கையும் எதிர் மடக்கையும் கீழ்க்கண்ட கணக்கீட்டில் பயன்படுத்தப் பட்டிருக்கின்றன.

$$\log 0{\cdot}2147 = \bar{1}{\cdot}3318$$
$$\log 100 \quad = 2{\cdot}0000$$

கூட்டுத்தொகை $1{\cdot}3318$

$\log 1.4575 \quad 0{\cdot}1636$

வேறுபாடு $= \log y = 1{\cdot}1682$, மற்றும் $y = 14{\cdot}73\%$

அளவீட்டின் திட்பத்தைச் சரிபார்த்தல் (Checking the Precision of the Determination) : $BaCl_2.2H_2O$-ல் உள்ள நீரைக் கணக்கிட்டுக் கண்ட அறிமுறை முடிவையும், செய்முறையில் கண்ட முடிவையும் ஒப்பிட்டுச் சரிபார். ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை (244.3கி.) $BaCl_2{\cdot}2H_2O$-ல், இரண்டு கிராம் மூலக்கூறெடை (36·03கி) நீர் இருப்பதால் கீழ்க்கண்ட விகிதசமம் கிடைக்கிறது.[1]

244.3 கி. $BaCl_2{\cdot}2H_2O$-ல் உள்ள நீர் 36.03கி.
100 ,, ,, ,, xகி.

$$x = \frac{36.03 \times 100}{244.3} = 14.75\%$$

தனிப்பிழையினளவு $14.73\% - 14{\cdot}75\% = -0.02\%$

சார்பிழை $$D_0 = \frac{(-0.02) \times 100}{14{\cdot}75} \approx -0.14\%$$

நிறுப்பதில் ஏற்படும் பிழைகளைக் கொண்டு இதற்குக் காரணம் காட்டலாம். இவ் வளவீட்டைச் சரியானபடி செய்தால் தனிப் பிழையின் அளவு $\pm 0.05\%$க்குமேல் போகாது. அதாவது 14.70-லிருந்து 14·80%வரையுள்ள முடிவுதான் ஏற்றுக்கொள்ளக் கூடியதாகும்.

37. உறிஞ்சப்பட்ட நீரின் அளவிடு (Determination of Hygroscopic Water)

திடப்பொருள்கள், வாயு மண்டலத்திலுள்ள நீராவியை, அவற்றின் புறப்பரப்பில் கவருகின்றன. இப்படிக் கவரப்பட்ட நீருக்கு, உறிஞ்சப்பட்ட நீர் எனப்பெயர். வேதி வாய்பாடு

1 15வது பிரிவில் சொல்லியபடி, இலக்கங்களைக் கொண்ட விவரங்களடங்கிய கணக்கீடுகளுக்கு நான்கு பொருளுடைய இலக்கங்களை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும் என்பதை நினைவிலிருத்த வேண்டும். ஆகவே, ஒரு கிராம் மூலக் கூறெடை $BaCl_2.2H_2O$விலுள்ள, படிக நீரினளவு 36·03 கி. ஆகிறது. 36கி. அல்ல.

சார்ந்த நீரைப்போன்று, உறிஞ்சப்பட்ட நீரின் அளவை, வேதி வாய்பாட்டில் அளவிட்டுக் காட்டமுடியாது.

மிக அதிகமான புறப்பரப்பளவைக் கொண்ட பொருட்கள் உலர்ந்த தூள் போன்ற தோற்றத்தையும் விடாமல், மிக அதிக மான அளவு நீரை உறிஞ்சுகின்றன. உறிஞ்சப்பட்ட நீரும் வாயு மண்டலத்திலுள்ள நீராவியும் இயக்கச் சமநிலையிலிருக்கின்றன. ஆகவே, உலர்ந்த இடத்தில் வைக்கப்பட்ட பொருளிலிருந்து இந் நீரில் ஒரு பகுதி வெளியேறுகிறது.

நீரைமுழுவதும் நீக்கி, அளவறி மதிப்பீடு செய்ய வேண்டு மானல் படிக நீரை அளவீடு செய்யும் முறையைப் போன்ற ஒரு முறையைக்கையாளவேண்டும். பொருளைச் சுமார் 105° முதல் 130° செ. வரையுள்ள வெப்பநிலையில் சூடு காட்டி எடையை மாறிலியாகப் பெறவேண்டும்.

இவ்வளவீட்டுக்குப் பயன்படும் நிறுக்கும் பாட்டிலை முதலில் 105° முதல் 130°செ. வரையுள்ள வெப்பநிலையில் சூடு காட்டிப் பிறகு நிறுக்க வேண்டும். தூளாக்கப்பட்ட சராசரி மாதிரிப் பொருளை (சுமார் 2.5 கி.) நிறுத்தெடுத்து, 105° முதல் 130° செ. வரையுள்ள வெப்பநிலையில் சூடுகாட்டி, எடைமாறிலியாகப் பெறவேண்டும். எடையிலேற்படும் இழப்பு, உறிஞ்சப்பட்ட நீரின் எடைக்குச் சமம். மாதிரிப் பொருளின் எடையின் சதவீத மாக முடிவு காணப்படுகிறது.

உறிஞ்சப்பட்ட நீரின் அளவை இம்முறை எப்பொழுதும் சரியாகக் கொடுப்பதில்லை. உலர்த்தும் பொழுது ஏற்படும் எடையின் இழப்பு, உறிஞ்சப்பட்ட நீரினுடையது மட்டுமன்றி, படிக நீராலும், மற்ற ஆவியாகக்கூடிய பொருட்களாலும் ஏற்படலாம். சூடாக்கும்பொழுது, வாயுமண்டல ஆக்ஸிஜனல் பொருள் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுவது இம்முறையில் அடிக்கடி தோன்றும் பிழைக்கு மற்ருெரு காரணமாகும். இவ்வாறு நிகழ்ந்தால் எடையில் காணப்படும் இழப்பு, உறிஞ்சப்பட்ட நீரால் ஏற்படும் இழப்பைவிடக் குறைவாயிருக்கும். தோல், மாவுப்பொருட்கள் போன்ற அங்ககப் பொருட்களைப் பகுப் பாய்வு செய்யும்பொழுது இப்படி ஏற்படுகிறது.

முன்னே சொன்னபடி ஒரு பொருளிலுள்ள உறிஞ்சப் பட்ட நீரின் அளவு எப்பொழுதும் ஒரே சீராக இருக்காது. வாயு மண்டல் வெப்ப நிலையையும் ஈரப்பதனையும் பொறுத்து மாறும். உறிஞ்சப்பட்ட நீரளவில் காணப்படும் ஏற்றத்தாழ்வு, பொருளி

லுள்ள மற்ற கூறுகளின் சதவீத அளவுகளிலும் மாற்றங்களை உண்டாக்கும். ஆகவே, மிகுதியாக நீரை உறிஞ்சிய பொருட்களைப் பகுப்பாய்வு செய்து கிடைத்த முடிவுகளை நீரின் அளவைப் பொறுத்துப் பொருளின் இயைபு மாறுவதை நீக்க முற்றிலும் உலர்ந்த பொருள்களுக்கு மீண்டும் கணக்கிடுதல் வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு பொருளில் குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் அளவு p% ஆகவும், உறிஞ்சப்பட்ட நீரின் அளவு h% ஆகவும் கொள்வோம். 100 கிராமில் உலர்ந்த பொருளின் அளவு (100—h) கி. ஆகிறது. ஆகவே, கீழ்க் கண்டபடி எழுதலாம்.

(100—h) கி. உலர்ந்த பொருளில், p கி. தனிமம உள்ளது.

100 ,, ,, ,, x கி. ,, ,,

$$x = p\,\frac{100}{(100-h)}\%$$

ஆகவே, முற்றிலும் உலர்ந்த பொருளுக்கு, மீண்டும் கணக்கிடுகையில் சோதனை வழி கண்ட தனிம சதவீத அளவான

p ஐ, $\frac{100}{100-h}$ என்னும் காரணியால் பெருக்கவேண்டும்.

38. பேரியம் குளோரைடில் உள்ள பேரியத்தை அளவிடுதல் (Determination of Barium in Barium Chloride)

பேரிய அயனி, $BaCO_3$, $BaSO_4$, BaC_2O_4, $BaCrO_4$. $BaHPO_4$ போன்ற பல அரிதிற்கரையும் உப்புகளைக் கொடுக்கிறது. இவற்றுள், மிகக்குறைந்த கரைதிறனைக் ($SP = 1.1 \times 10^{-10}$) கொண்டது $BaSO_4$ ஆகும். ஆகவே, இச் சேர்மம்தான் பேரியத்தை அளவீடு செய்வதற்கு வசதியான வீழ்படிவாக்கப் படும் பொருளாகும். சுடுவதால் $BaSO_4$-ன் இயைபு மாறுவதில்லையாதலால், நிறுக்கப்படும் பொருளும் இதுவேயாகிறது. $BaSO_4$-ன் இயைபு அதன் வாய்ப்பாட்டை முற்றிலும் சார்ந்திருக்கிறது. மேலும் வேதிமுறையிலும் அது மிகவும் நிலையுள்ள பொருளாகும். இருப்பினும், $BaSO_4$ வீழ்படிவுகள் நுண்ணிய படிகங்களாகப் படியும் தன்மையுடையவை. ஆகையால், இத்துகள்கள் வடிதாள் வழியாக இறங்கி, சிக்கலை உண்டாக்கி விடுகின்றன. இக் காரணத்தால், இப்பொருளை வீழ்படிவு செய்யும் பொழுது, வீழ்படிவுகளில் உருவிற் பெரிய துகள்கள் உண்டாவதற்கு வேண்டிய சாதகமான சூழ்நிலைகளை உருவாக்க தனிப்பட்ட முயற்சி எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். இவற்றில் முதன்

மையாகச் செய்யப்பட வேண்டியது, வீழ்படிவாக்கியைச் சீராகவும் மெதுவாகவும் சேர்க்க வேண்டியதாகும். இப்படிச் செய்தால் $BaSO_4$ வீழ்படிவு தூய்மையானதாயிருக்கும் (27ஆவது பிரிவு). வீழ்படிவாக்கி, சகவீழ்படிவாதலால் ஏற்படும் பிழையைத் தவிர்க்க, எளிதில் ஆவியாக மாறும் வீழ்படிவாக்கியைத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும். (17ஆவது பிரிவு). ஆகவே, Ba^{++} அயனிகளை வீழ்படிவாக்குவதற்குச் சல்ஃபேட்டு உப்புகளைப் பயன்படுத்தாமல் சல்ஃபூரிக் அமிலம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. வேதிவினை கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow \downarrow BaSO_4 + 2HCl$$

தனித்த அமிலத்தை வீழ்படிவாக்கியாக இங்குப் பயன்படுத்தலாம். ஏனெனில், $BaSO_4$ ஓர் எளிதில் மின்பகு அமிலத்தின் அரிதிற் கரையும் உப்பாகையால், அமிலங்களில் அனேகமாகக் கொஞ்சமும் கரைவதில்லை. இருப்பினும், 20ஆவது பிரிவில் சுட்டிக்காட்டியபடி, ஹைட்ரஜன் அயனிகள் உடனிருக்கும் பொழுது அதன் கரைதிறன் கூடுகிறது.[1] படிகவடிவுள்ள பொருட்களை வீழ்படிவாக்கும் பொழுது அவற்றின் கரைதிறன் கூடுவது நன்மை பயக்குமென்பது உண்மை. ஏனெனில், வீழ்படிவாக்கப்பட்ட பொருளைப் பொறுத்துக் கரைசலில் அதன் மிகத் தெவிட்டிய நிலை குறைவதால் படியும் படிகங்கள் உருவில் பெரியதாய் அமைகின்றன.

ஹைட்ராஜன் அயனிகள் உடனிருப்பதால் விளையும் நன்மைகளை மேலும் நன்றாகப் பயன்படுத்துவதற்கு, Ba^{++} அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலில் சிறிது HCl அமிலத்தைச் சேர்ப்பது வழக்கம். HCl அமிலத்தைச் சேர்ப்பதால் உண்டாகும் விளைவைப் போலவே, வெப்பநிலை உயர்வதாலும் உண்டாகிறது. HCl அமிலத்தைச் சேர்ப்பதாலும், கரைசலின் வெப்ப நிலையை உயர்த்துவதாலும் $BaSO_4$-ன் கரைதிறனில் ஏற்படும் உயர்வை வீழ்படிவாதல் முடிந்தவுடன், வீழ்படிவாக்கியை வேண்டிய அளவுக்கு மிகையாகச் சேர்ப்பதன்மூலம், குறைத்துவிடவேண்டும் (19ஆவது பிரிவு).

பகுப்பாய்வைத் தொடங்குவதற்கு முன்னால், செயல்முறை விதிகளை நன்கு படித்து, எந்தெந்தப் பாத்திரங்கள் எத்தனை எத்தனை வேண்டும் எனக் கண்டு கொள்ளவேண்டும். இப்பாத்திரங்களை முதலில் நன்றாகக் கழுவவேண்டும். பகுப்பாய்வுக்கு

1 பேரியம் சல்ஃபேட்டின் கரைதிறன் சுத்த நீரில் உள்ளதைப் போன்று, 1N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் 20 மடங்கு அதிகமாகும்.

ஆயத்தம் செய்யும்பொழுது, வீழ்படிவைச் சுடுவதற்குப் பயன் படுத்தப் போகும் மூசையின் மாறிலி எடையைக் காண வேண்டும்.

செய்முறை (Procedure) – மாதிரிப் பொருளை நிறுத்தலும், கரைத்தலும் : பேரியம் சல்ஃபேட்டு வீழ்படிவுகள் படிக வடிவுடையவை. ஆகவே, வீழ்படிவின் எடை சுமார் 0·5கி. இருக்கவேண்டும். வினையில், ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை (233·3 கி. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-லிருந்து, ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை (244·4 கி.) $BaSO_4$ உண்டாகுமெனத் தெரிகிறது. இரு பொருள்களுக்கும் மூலக்கூறெடை எண்கள் அனேகமாகச் சமமாயிருப்பதால், 0·5 கி. $BaSO_4$ கிடைப்பதற்குச் சுமார் 0·5 கி. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ஐ எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்.

மாசுமருவற்றதும், உலர்ந்த நிலையிலுள்ளதுமான ஒரு கடிகாரக் கண்ணாடியை அளவறி பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுக்கவும். சுமார் (0·4—0·6) கி. அளவுள்ள $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ஐச் சாதாரண தராசில் முதலில் நிறுத்தெடுக்கவும். பிறகு கண்ணாடி, அதிலுள்ள பொருள் ஆக இரண்டையும், பகுப்பாய்வுத் தராசில் துல்லியமாக நிறுக்கவும். மொத்த எடையிலிருந்து, கடிகாரக் கண்ணாடியின் எடையைக் கழித்து, எடுத்துக்கொண்ட $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-ன் எடையைக் கணக்கிடவும்.

எடுத்துக்கொண்ட பொருளைக் கொஞ்சமும் சிந்தாமல் சிதறாமல் சுமார் 200 அல்லது 300 மி.லி. அளவுள்ள மூக்குக் குவளைக்கு மாற்றவும். இதைச் செய்வதற்குக் கீழ்க்கண்ட முறையைக் கையாளலாம். முதலில் கடிகாரக் கண்ணாடியைச் சாய்வாக, மூக்குக் குவளையின்மேல் பிடித்துக் கொண்டு விரலால் தட்டவும், பொருளைக் காற்றில் பறக்கவிடக்கூடாது. பிறகு ஒரு கழுவு பாட்டிலிலிருந்து நீரைப் பீச்சான் வழியாக ஊதி, கடிகாரக் கண்ணாடியில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் பொருளைக் கழுவி, மூக்குக் குவளையில் பிடித்துக்கொள்ளவேண்டும். பிறகு வேண்டிய அளவு நீரைச் சேர்த்து, மூக்குக் குவளையில் சுமார் 80–100 மி.லி. அளவு திரவம் இருக்கும்படி பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும்.

வீழ்படிவாக்கல்: மூக்குக் குவளையிலுள்ள கரைசலுடன் சுமார் (3 முதல் 5 வரை) மி.லி, 2N. ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைக் கலந்து, கம்பி வலையின் மேல் வைத்துக் கொதிநிலை வரும் வரை சூடு காட்டவும் (ஆனால் கரைசலைக் கொதிக்க விடாமல் அப்படிச் செய்தால் வெளியேறும் நீராவியுடன் சிறு நீர்த்துளி

களும் வெளியேற வாய்ப்பிருக்கும்). சுமார் 3 முதல் 5மி.லி. வரை 2N சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் சுமார் 30 மி.லி. நீரைக் கலந்து அதே சமயத்தில் வேறொரு குவளையில்[1] கொதிநிலை வரும்வரை சூடு காட்டவும். பிறகு, சூடேற்றப்பட்ட சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சூடாகவுள்ள $BaCl_2$ கரைசலுடன், சீராகவும் சொட்டுச் சொட்டாகவும் சேர்க்கவும். சேர்க்கும்பொழுது ஒரு கண்ணாடிக் குச்சியால் கரைசலைக் கிண்டிக்கொண்டே இருக்கவும். கண்ணாடிக் குச்சிக் குவளையின் அடியிலோ அல்லது உள்புறத்திலோ படாமல் பார்த்துக்கொள்ளவேண்டும். அப்படிப் பட்டால் வீழ்படிவு கண்ணாடியில் ஒட்டிக்கொள்ளும். கண்ணாடிக்குச்சியைக் குவளையை விட்டு எடுக்கக்கூடாது. அப்படி எடுத்தால், அதில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் வீழ்படிவை இழக்க நேரிடலாம்.

வீழ்படிவாதல் நடந்து கொண்டிருக்கும் பொழுது சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சற்று வேகமாகச் சேர்க்கலாம். அமிலம் முழுவதையும் சேர்த்த பிறகு, குவளையின்மேல் ஒரு காகிதம் அல்லது அட்டையை வைத்து மூடி, தூசு விழாமல் பார்த்துக்கொள். குவளையிலுள்ள கண்ணாடிக் குச்சியை வெளியிலெடுக்காதே. வீழ்படிவைப் பழுக்க வைப்பதற்கு குவளையிலுள்ள பொருளுடன், மறுநாள் வரை தனித்து விட்டுவைக்கவும்[2]. பேரியம் சல்ஃபேட்டு வீழ்படிவு, குவளைக்கடியில் படிந்தவுடன், Ba^{++} அயனிகள் முழுவதும் வீழ்படிவாகிவிட்டனவா எனச் சரிபார்க்கவேண்டும். இதைச் செய்வதற்கு, கடைசியாகவுள்ள சில சல்ஃபூரிக் அமிலத் துளிகளை எச்சரிக்கையுடன் குவளையின் உள்பக்கங்களின் வழியாக விடவும். வீழ்படிவின்மேல் தெளிந்து நிற்கும் திரவத்தின்மேல் அமிலத் துளிகள் சேர்ந்தவுடன் கலங்கல் உண்டாகிறதா என உற்றுப் பார்க்கவும்.

வீழ்படிவு முதிர்ச்சி அடைந்து கொண்டிருக்கும்பொழுது, மூசையின் எடையை மாறிலியாகக் கொண்டு வருவதற்கு வேண்டியதைச் செய்யவும்.

வடிகட்டுதல் வீழ்படிவைக் கழுவுதல் : சுமார் 7 செ.மீ குறுக்களவுள்ளதும், நல்ல அடர்த்தியுள்ளதும், சாம்பல் கொடுக்காதது

1 வீழ்படிவாக்கியின் தேவையான அளவைக் கணக்கிட, 18ஆவது பிரிவைப் பார்க்கவும்.

2 குவளையையும், அதிலுள்ள வீழ்படிவையும், கொதிநீரைக் கொண்ட கலத்தின்மேல் சுமார் இரண்டு அல்லது மூன்று மணி நேரம் வைத்திருந்தால், வீழ்படிவு பழுப்பதற்குள்ள சூழ்நிலை சீக்கிரத்தில் ஏற்படும்.

மான ஒரு வடிதாளையெடுத்துப் புனலில் நன்றாகப் பொருந்தும்படியாக வைக்கவும். ஒரு தாங்கியில் பொருத்தப்பட்டுள்ள வளையத்தில் புனலை வைக்கவும். குவளையிலுள்ள திரவத்தை இறுத்து, ஒரு கண்ணாடித் தண்டின் வழியாக வடிதாளில் ஊற்றவும். புனலில் உள்ள சுத்தமான குவளையில் வடிநீர் இறங்கும். 29ஆவது பிரிவில் கொடுத்துள்ள விவரங்கள் முழுவதையும் எச்சரிக்கையுடன் கடைபிடிக்கவும். வீழ்படிவு வழியாக மேலும் திரவத்தை ஊற்றமுடியாத நிலை வந்தவுடன், வடிநீர் கலங்கல் இல்லாமல் இருக்கிறதா எனச் சரிபார்க்கவும்.[1] கலங்கல் இல்லாமலிருந்தால் வடிநீரைக் கொட்டிவிடவும்.

30ஆவது பிரிவில் சொல்லியபடி, மூன்று அல்லது நான்குமுறை, காய்ச்சியெடுத்த நீரால் இறுத்து எடுக்கும் முறையில், வீழ்படிவைக் கழுவவும். ஒவ்வொருமுறையும், சுமார் 20 அல்லது 30 மி.லி. நீருடன் ஹைட்ரோகுளோரிக் (2NHCl ஐந்து மி.லி. உடன் 100 மி.லி. நீர் சேர்ந்தது) அமிலத்தைச் சேர்க்கவும். இவ் வமிலத்தை வீழ்படிவின்மேல் எச்சரிக்கையுடன் ஊற்றிக் கழுவ வேண்டும். கடைசிமுறை இறுத்துக் கழுவிய பிறகு, வீழ்படிவை மிகமிக எச்சரிக்கையாக, குவளையிலிருந்து வடிதாளுக்கு மாற்றவும் (நாம் செய்யும் வேலையில் இதுதான் மிக முக்கியமானது). குளோரின் அயனிகள் முழுவதும் விலகும்வரை வீழ்படிவைச் சுத்தமான நீர் கொண்டு கழுவவும். வடிநீரில் சில துளிகளை ஒரு சோதனைக் குழாயில் பிடித்துச் சில துளி நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து, பிறகு சில்வர் நைட்ரேட்டைச் சேர்த்தால், AgCl உண்டாவதால் வெண்மையான கலங்கல் உண்டாகக்கூடாது. அல்லது மெர்க்யூரஸ் நைட்ரேட்டைச் சேர்த்தால், Hg_2 Cl_2 உண்டாவதால் கலங்கல் உண்டாகக்கூடாது. இப்படிக் கலங்கல் உண்டாகாமலிருக்கும்வரை கழுவிக் கொண்டிருக்கவும்.

வீழ்படிவை உலர்த்தி எரித்தல்: கழுவிய வீழ்படிவைக் கொண்ட வடிதாளை அரைகுறையாக உலர்த்தவும்.[2] வீழ்படிவுடன் வடிதாளை எடை கண்டு பிடிக்கப்பட்டுள்ள மூசையில் வைக்கவும்.

1 கலங்கல் உள்ளதா என்பதைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் எளிதில் பார்க்கலாம். வடிநீரைக் கொண்ட குவளையை ஒரு கரு நிறமுள்ள காகிதத்தின்மேல் வைக்கவும். குவளையிலுள்ள திரவத்தை மெதுவாகச் சுழலும்படி ஆட்டிக்கொண்டே மேலிருந்து உற்றுப் பார்க்கவும். இப்படிச் செய்தால் வடிதாள் வழியாகக் கீழிறங்கியுள்ள வீழ்படிவுத் துகள்கள், குவளையின் அடியில் ஒன்று சேரும். அவைத் எளிதில் பார்த்துக் கண்டுகொள்ளலாம். வடிநீர் கலங்கலாயிருந்தால், அதைப் பலமுறை வடிதாள் வழியாகச் செலுத்தவேண்டும். இப்படிச் செய்தால் வடிதாளிலுள்ள துளைகள், வீழ்படிவுத் துகள்களால் அடைக்கப்பட்டுவிடும். திரவம் தெளிவடைந்துவிடும்.

2 வடிதாளைச் சற்று ஈரமாக வைத்திருப்பது நல்லது.

பிறகு வீழ்படிவை எரிக்கவும். 31ஆவது பிரிவில் இதைப் பற்றிய விவரங்கள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. மூசையிலுள்ள வீழ்படிவு வெண்மை நிறமடைந்த பிறகும், மூசையின் உட்புறங்களில் படிந்துள்ள கரி முழுவதும் மறைந்த பிறகும், சுமார் 20 அல்லது 25 நிமிடங்கள் எரிப்பதைத் தொடர்ந்து செய்யவும். ஈரம் வாங்கியில் வைத்து மூசையை ஆறவிடவும். பிறகு எடை போடவும். மீண்டும் மூசையைச் சுமார் 10 அல்லது 15 நிமிடங்கள் எரியவிட்டு, ஆறவைத்து, எடைபோடவும். மூசையின் எடை மாறிலியாக வரும்வரை இப்படி மீண்டும்மீண்டும் செய்யவும்.

பேரியம் சல்ஃபேட்டு வீழ்படிவை எரிக்கும்பொழுது, கரியுடன் கூடி அரைகுறையாக BaS ஆக மாறிவிடும்.

$$BaSO_4 + 2C \rightarrow BaS + 2CO_2 \uparrow$$

பிறகு, வெளியிலுள்ள ஆக்ஸிஜனுடன் கலந்து BaS, $BaSO_4$ ஆக மாறும்.

$$BaS + 2O_2 \rightarrow BaSO_4$$

எடை மாறிலியானால், ஆக்ஸிஜனேற்றம் முழுமையடைந்ததற்கும், வீழ்படிவில் BaS கொஞ்சமும் கலந்திருக்கவில்லை என்பதற்கும் அறிகுறியாகும்.

கணக்கிடுதல் ; சோதனைச்சாலைப் புத்தகத்தில் கீழ்க்கண்ட குறிப்புகள் கிடைத்ததாகக் கொள்வோம்.

		கிராம்கள்
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ உடன் கண்ணுடியின் எடை	...	6·1988
கண்ணுடியின் எடை	...	5·7116
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ -ன் எடை	...	0·4872
$BaSO_4$ வுடன் மூசையின் எடை		
முதல்முறை கண்ட எடை	...	11·6876
இரண்டாம் முறை கண்ட எடை	...	11·6876
தனித்த மூசையின் எடை		
முதல் முறை கண்ட எடை	...	11·2233
இரண்டாம் முறை கண்ட எடை	...	11·2233

$BaSO_4$-ன் எடை,

$$\begin{array}{r} 11{\cdot}6877 \text{ கி.} \\ -\ 11{\cdot}2232 \text{ கி.} \\ \hline 0{\cdot}4645 \text{ கி.} \end{array}$$

விகிதசமன்படி பார்த்தால்,

233·4 கி. $BaSO_4$-ல். 137·3 கி. பேரியம் உள்ளது.

0·4645 கி. „ x „ „ „

$$x = \frac{0{\cdot}4645 \times 137{\cdot}3}{233{\cdot}4}$$

இந்த அளவு பேரியம், 0·4872 கி. பேரியம் குளோரைடில் உள்ளது. ஆகவே, 1கிராம் உப்பில்,

$$\frac{0{\cdot}4645 \times 137{\cdot}3}{233{\cdot}4 \times 0{\cdot}4872} \text{ கி. பேரியம் உள்ளது.}$$

100 கி. உப்பில் இதைப்போன்று நூறு மடங்கு உள்ளது. அல்லது,

$$y = \frac{0{\cdot}4645 \times 137{\cdot}3 \times 100}{233{\cdot}4 \times 0{\cdot}4872} = \%\ \text{Ba},\ BaCl_2{\cdot}2H_2O\text{-ல் உள்ளது.}$$

இப்பொழுது y-ன் மடக்கையைக் கணக்கிடவும்

$$\begin{aligned} \log 0{\cdot}4645 &= \bar{1}{\cdot}6670 & \log 233{\cdot}4 &= 2{\cdot}3681 \\ \log 137{\cdot}3 &= 2{\cdot}1377 & \log 0{\cdot}4872 &= \bar{1}{\cdot}6877 \\ \log 100 &= 2{\cdot}0000 & & \underline{2{\cdot}0558} \\ & \underline{3{\cdot}8047} & & \end{aligned}$$

$$\begin{array}{r} 3{\cdot}8047 \\ -\ 2{\cdot}0558 \end{array}$$

$$\log y = 1{\cdot}7489$$

எதிர் மடக்கை வாய்ப்பாட்டிலிருந்து, இவ் வெண்ணின் எதிர் மடக்கையைக் கணக்கிடவும்.

$$y = 56{\cdot}10\%$$

வேறுவழியிலும் இதைக் கணக்கிடலாம். மாற்றுக் காரணிப் பட்டியலிலிருந்து, கீழ்க்கண்டவிவரங்கள் கிடைக்கின்றன.

கணக்கிடவேண்டியது	கண்டது	காரணி F[1]	F-ன் மடக்கை[2]
Ba	$BaSO_4$	0·5883	76·960

1 32ஆவது பிரிவில் உள்ளபடி, F என்னும் மாற்றுக்காரணி, ஒரு கிராம்வீழ்படிவிற்கு, கணக்கிடவேண்டிய தனிமத்தின் எத்தனை கிராம் எடை சமம் எனக் காட்டுகிறது. இங்கு, $F = \frac{137.3}{233.4}$ ஆகும்.

2 ஐந்து எண் கொண்ட மடக்கை பின்னம்.

32 ஆவது பிரிவிலுள்ள, இரண்டாவது வாய்பாட்டின்படி, கணக்கிடுதலைத் தொடரலாம்.

அளவீட்டைச் சரி பார்த்தல்: அளவீட்டைச் சரிபார்ப்பதற்கு, $BaCl_2\ 2H_2O$ வாய்பாட்டிலிருந்து கணக்கிட்ட முடிவுடன், இங்குக் கண்ட முடிவை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவும்.

விகிதசமன்படி,

244·3 கி. $BaCl_2\ 2H_2O$-ல் 137·3 கி. Ba உள்ளது.

100 கி. ,, ,, x ,, ,,

$$x = \frac{137 \cdot 3 \times 100}{244 \cdot 3} = 56 \cdot 20\%$$

இங்குத் தொடர்பற்ற பிழையினளவு,

$$56 \cdot 10 - 56 \cdot 20 = -0 \cdot 10\% \text{ ஆகும்.}$$

இங்குச் சார்புள்ள பிழையினளவு,

$$Do = \frac{(-0 \cdot 10) \times 100}{56 \cdot 20} = -0 \cdot 18\% \text{ ஆகும்}$$

39. சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள, சல்ஃபரை அளவிடல் (Determination of Sulphur in Sulphuric Acid Solution)

சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலிலிருந்தும் நீரில் கரையும் சல்ஃபேட்டுகளிலிருந்தும், SO_4^{--} ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யக்கூடிய வகையில் ஃசல்பரைக் கொண்ட பிற பொருள்களிலிருந்தும் சல்ஃபரை அளவீடு செய்வதற்கு, மேலே கொடுத்திருக்கும் முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆர்சனிக், இரும்பு, காப்பர் ஆகியவற்றின் சல்ஃபைடு கனிமங்கள் இதிலடங்கும். மிக எளிமையானதைக் கவனிப்போம். அதாவது, சல்ஃபூரிக் அமிலத்திலிருந்து சல்ஃபரைக் கணக்கிடல்.

வழிமுறை : அளவீடு செய்யப்படவேண்டிய சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை, நன்றாகச் சுத்தம் செய்த குவளையில் ஊற்றவும். சுமார் 100 மி.லி. நீரைவிட்டு அடர்வைக் குறைக்கவும். மேலும் 5 மி.லி. 2N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துக் கொதிநிலை வரும்வரை சூடு காட்டவும். சுமார் 30 முதல் 50 மி.லி. வரை நீரை; 4 அல்லது 5 மி.லி. 2N பேரியம் குளோரைடு கரைசலில் சேர்த்து, சூடுகாட்டி, சூடான கரைசலைச் சூடான அமிலக் கரைசலுடன் சேர்த்து, $BaSO_4$ ஐ, வீழ்படிவு செய்யவும். வீழ்படிவு செய்யும் சூழ்நிலை, மற்றும் பின்பற்றவேண்டிய வழிமுறைகள் யாவும், முன்பு Ba^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்

வதற்குப் பயன்படுத்தப்பட்ட முறைகளேயாகும். ஆனால், ஒரே ஒரு மாற்றம். அதாவது, வீழ்படிவாக்கியாகிய $BaCl_2$ கரைசலைச் சொட்டுச் சொட்டாகச் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்க்க வேண்டும். வீழ்படிவாக்கியைச் சீராகவும் எச்சரிக்கையுடனும் சேர்க்க வேண்டியது மிகவும் முக்கியம். இல்லையெனில், வீழ்படிவு கீழிறங்கும் பொழுது அதிகமான $BaCl_2$ஐக் கொண்டு சென்றுவிடும். $BaCl_2$ ஆவியாகாத பொருளாகையால், விடை அதிகமாகப் பிழைபட்டுவிடும்.

கணக்கிடுதல் : விகித சமவழியில் இது செய்யப்படுகிறது.

233·4 கி. $BaSO_4$-ல் 32·06 கி. S. உள்ளது.

a கி. ,, x கி, ,, ,,

$$x = a \times \frac{32{\cdot}06}{233{\cdot}4} \text{ கி.}$$

இங்கு a என்பது, $BaSO_4$ -ன் எடையாகும்.

மாற்றுக் காரணி F-ன் மதிப்பு. $\frac{32{\cdot}06}{233{\cdot}4}$ ஆகும்.

நாம் 'அளவிடு செய்யும் கரைசலிலுள்ள சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் எடை தெரியாதாகையால் சல்ஃபரின் சதவீதத்தைக் கணக்கிட இயலாது. அறிமுறைவழி கணக்கீட்டாலும் அளவீட்டை ஒப்பிட்டுக் காணமுடியாது. ஆகவே, அளவீட்டை மறுமுறையும் செய்து சரிபார்க்கவேண்டும்.

40. பேரியம் குளோரைடில் உள்ள குளோரினை அளவிடல் (Determination of Chlorine in Barium Chloride)

மிகக் குறைந்த கரைதிறனுள்ளது, சில்வர் குளோரைடு ஆகும். இந்த வடிவில்தான் அளவறிமுறையில் குளோரின் கணக்கிடப்படுகிறது. AgCl, எளிதாகக் கூழ்மநிலையடைவதால், குளோரின் அயனிகளை $AgNO_3$ஐச் சேர்த்து வீழ்படிவு செய்து சிறிது HNO_3ஐயும் சேர்த்துச் சூடுகாட்டவும். தோய்தல் முற்றுப் பெறுவதற்கு, வீழ்படிவை மணிக் கணக்கில் தனித்து விட்டு வைத்திருக்கவேண்டும். வீழ்படிவை, HNO_3 விட்டுக் கழுவுவதும் இக் காரணத்திற்காகவேயாகும்.

சூரிய வெளிச்சத்தில் AgCl சிதைவுற்று Agஆக மாறும். வீழ்படிவு முதலில் ஊதா நிறத்திற்கு மாறிப் பிறகு கறுப்பாகும். ஊதாநிறம் கண்டுவிட்டதால் மேற்கொண்டு வீழ்படிவு, பயன்படாது என்று சொல்லவேண்டியதில்லை. கருநிறம் கண்டால்

தான் அதிக அளவில் சிதைவுற்றிருப்பதாகும். அந் நிலையில் வீழ்படிவு பயன்படாது. ஆகவே, வீழ்படிவான AgClஐ நேரடியாகச் சூரியவெளிச்சத்தில் படும்படியோ அல்லது நீண்ட நேரம் அறைக்குள் வெளிச்சத்தில் படும்படியோ வைக்கக்கூடாது. வீழ்படிவுள்ள குவளையின் வெளிப் பாகத்தைக் கறுப்புத் தாளினால் சுற்றி வைக்கவேண்டும். சூடு செய்தாலுங்கூட, சில்வர் குளோரைடு எளிதில் சிதைந்துவிடும். ஆகவே, அதை வெகு எச்சரிக்கையுடன் எரிக்கவேண்டும். வீழ்படிவை 130° செ.கி. வெப்ப நிலையில் உலர வைத்து எடையை மாறிலியாகக் கண்டு கொண்டால் வீழ்படிவை எரிப்பதைத் தவிர்க்கலாம். இங்கு வடிதாள்கள் பயன்படா என்பது வெளிப்படை. வீழ்படிவுகளைக் கண்ணாடி வடிமூசைகளில் வடிகட்டுவது வழக்கம்.

வழிமுறை : சுமார் 0·3கி. AgClஐப் பெறுவதற்குச் சுமார் 0.26கி. $BaCl_2$. $2H_2O$ ஐ எடுத்துக்கொள்ள வேண்டுமென்பதை எளிதில் கணக்கிட்டுக் கண்டுகொள்ளலாம் (இதைக் கணக்கிடவும்). நிறுத்து எடுத்துக்கொண்ட மாதிரிப் பொருளைச் சுமார் 70 அல்லது 80 மி.லி. நீரில் கரைக்கவும். பிறகு கொதிநிலை வருமளவுக்குச் சூடுகாட்டவும். ஆனால், அதிகமாகக் கொதிக்க விடக்கூடாது. சம அளவு நீர் கலந்த 1மி.லி. நைட்ரிக் அமிலத்தைக் கணக்குப்படி எடுத்துக்கொண்ட[1] 0·1M சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் கலந்து வேறொரு பாத்திரத்தில் கொதிநிலை வரும் வரை சூடு செய்யவும். முதலில், நைட்ரிக் அமிலம் $AgNO_3$ உடன் சேர்த்தால் கலங்கல் உண்டாகாமல் இருக்கிறதா என உறுதி செய்து கொள்ளவேண்டும். அதாவது குளோரைடு அயனிகள் இல்லை என உறுதி செய்துகொள்ள வேண்டும். $BaCl_2$ கரைசலுடன் $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்க்கவும். தொடர்ந்து சூடு செய்து கொண்டிருக்கவும்.

$AgNO_3$ கரைசலைக் கண்ணாடித்தண்டு வழியாக ஊற்றி, வெகு நேரம்வரை அக் கரைசலை வேகமாகக் கிண்டி விடவும். குவளையின் உள்பக்கத்தில் கண்ணாடித்தண்டு படாமல் இருப்பது நலம்.

சூடேற்றத்தினாலும், வேகமாகக் கிண்டி விடுவதாலும், அமிலக் கரைசல் எளிதில் தோய்ந்து வீழ்படிவாதலுக்குத் தகுந்த பக்குவமடைகிறது. உருவத்தில் பெரியதும் தட்டையானதுமான

1 வேதிச் சமன்பாட்டின்படி, ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை (244·3கி) $BaCl_2$. $2H_2O$-க்கு இரண்டு கிராம் மூலக்கூறெடை $AgNO_3$ தேவை. 0·1M கரைசல் 1 லிட்டரில் 0 1 கிராம் மூலக்கூறெடை $AgNO_3$ உள்ளதால், 2 கிராம் மூலக்கூறெடை, 20 லிட்டர் அல்லது 20,000மி.லி. கரைசலில் இருக்கும். கணக்கீடுவதற்கு இம் முடிவுகளைப் பயன்படுத்தவும்.

துகள்கள் குவளையினடியில் எளிதில் படிகின்றன. இந் நிலை வந்தவுடன் சூடேற்றுவதை நிறுத்தவும். வீழ்படிவாதல் முற்றுப் பெற்றதா எனக் கீழ்க்கண்டபடி சோதனை செய்யவும். சில துளி $AgNO_3$ கரைசலை, குவளையின் உள்புறமாகச் சீராகச் சேர்த்து, அடியிலுள்ள தெளிந்த நீரில் சேரும்படி விடவும். கலங்கல் ஏற்பட்டால், மேலும் சில $AgNO_3$ துளிகளைவிட்டுக் கண்ணாடித் தண்டால் நன்கு கிண்டிவிடவும். பிறகு வீழ்படிவாதல் முற்றுப் பெற்றதா எனச் சோதிக்கவும். இவ்வாறு பலதடவை செய்யவும் வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெற்ற பிறகு, கண்ணாடித் தண்டைக் குவளையில் விட்டுவைத்துக் கண்ணாடித் தட்டால் மூடிவிடவும். சிறிதும் சலனம் ஏற்படாதபடி அடுத்த நாள்வரை விட்டு வைக்கவும். வெளிச்சம் படாதபடி குவளையின் வெளிப்பக்கத்தில் கறுப்புக் காகிதத்தைச் சுற்றி வைக்கவும்.

வடிகட்டுவதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் முறையைப் பொறுத்து, மேலே கடைபிடிக்கவேண்டிய வழிமுறைகள் மாறுபடும்.

வடிதாள் வழியாக வடிகட்டுதல் : சாம்பலற்ற வடிதாள், முன்னர் $BaSO_4$ வீழ்படிவுக்குப் பயன்படுத்தியதைவிட அடர்த்தி குறைவாயிருத்தல் வேண்டும். வடிகட்டுதல் முடிந்த பிறகு, சிறிது நைட்ரிக் அமிலம் (5 மி.லி. 2N கரைசலுடன், 100 மி.லி. நீர் கலந்தது) சேர்ந்த சுடுநீரால், 3 அல்லது 4 தடவை இறுத்தல் முறையால் வீழ்படிவைக் கழுவவும். நுனியில் ரப்பர் சுற்றிய கண்ணாடித் தண்டைக் கொண்டு[1] வீழ்படிவு முழுவதையும் வடிதாளுக்கு மாற்றிவிடவும், பிறகு, சிறிது HNO_3 கொண்ட நீராலும் கடைசியில் சுத்தமான நீராலும் கழுவி விடவும். வீழ்படிவாக்கி, அதாவது ($AgNO_3$) முழுவதும் நீங்கும்வரை தொடர்ந்து கழுவவும். அதாவது வடிநீரில் ஒரு பாகத்துடன் HCl ஐச் சேர்த்தால், கலங்கல் உண்டாகாமலிருக்கும்வரை கழுவவும். கழுவிய வீழ்படிவுடன் புனலை ஓர் உலர்த்தியில் வைத்துச் சுமார் 100° செ. முதல் 105° செ. வரை உலர்த்தவும்.

$BaSO_4$ஐப் போலல்லாமல், AgCl ஐ முற்றிலும் உலர்த்த வேண்டும். அப்பொழுதுதான் வடிதாளிலிருந்து வீழ்படிவை எளிதில் நீக்க முடியும். உலர்த்தியின் வெப்பநிலை 105° செ. கி. மேல் போகாமல் பார்த்துக் கொள்ளவேண்டும். அப்படிச் சென்றால், தாள் கருகிப் போய், வெளியே எடுக்கும்பொழுது நொறுங்கிவிடும்.

1 இதற்குச் சாம்பலற்ற வடிதாள் துண்டுகளை வீழ்படிவைத் தள்ளுவதற்குப் பயன்படுத்தக்கூடாது.

வீழ்படிவைக் கழுவி, உலர்த்தும் பொழுது, ஒரு மூசையை எரித்து, எடை மாறிலியைக் கண்டுகொள்ளவும். AgCl, கரியினால் எளிதில் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படுவதால், வீழ்படிவை வடிதாளுடன் சேர்த்து எரிக்கக்கூடாது. Ba^{++} அளவீடு செய்யும் பொழுது இப்படிச் செய்யலாம். இங்கு வடிதாள் தனியாக எரிக்கப்படுகிறது. முற்றிலும் உலர்ந்த வடிதாளையும், வீழ்படிவையும் புனலிலிருந்து வெளியே எடுத்துக் கூடியவரை அவ்வளவு வீழ்படிவையும் ஒரு பளபளப்பான கருந்தாளுக்கு மாற்றவும். வடிதாளை விரலால் கசக்கினால், வீழ்படிவு முழுவதும் இடம் மாறிவிடும். வீழ்படிவுத் துகள் காற்றில் பறந்து விடாமல் பார்த்துக்கொள்ளவேண்டும். சிறு புருசால் வீழ்படிவு முழுவதையும் ஓர் இடத்தில் சேர்த்து வைத்துப் புனலைத் தலைகீழாக வைத்து மூடவும், புனலில் கூம்பிய பாகத்தில் கறுப்புத்தாள் சுற்றுவது நல்லது.

அதில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் வீழ்படிவுடன், வடிதாளை ஒரு மூசையில் வைக்கவும். இம் மூசையின் எடையை முன்னரே கண்டிருக்கவேண்டும். 31ஆவது பிரிவில் விவரித்தபடி வடிதாளைச் சாம்பலாக்கவேண்டும். வடிதாளில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் சிறிதளவு AgCl உம், Agஆக மாறிவிடும். இதை மீண்டும் AgCl ஆக மாற்றவேண்டும். மூசையைக் குளிர வைத்து, வீழ்படிவின் மேல் சுமார் 3 அல்லது 4 துளிகள் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கவும். முடிந்தால், கொதிநீர்த் தொட்டியின்மேல் சூடு காட்டவேண்டும். Ag கரைந்து $AgNO_3$ உண்டாகும். மூசையில் ஒரு சொட்டு அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து, மூசையிலுள்ள பொருள் முற்றிலும் உலரும்வரைச் சீராகச் சூடேற்றவும்.[1] மூசையைக் குளிரவிட்டு, அதன் வெளிப்புறத்தை வடிதாளால் துடைத்துவிட்டு வேறொரு வழுவழுப்பான தாளின் மேல் வைக்கவும். முன்னரே தனித்தெடுக்கப்பட்ட வீழ்படிவை இப்பொழுது மூசையில் கொட்டவும். கடைசித் துகள்களையும் ஒரு சிறு புருசால் தள்ளவும். பிறகு, மூசையை ஒரு பளிங்கு முக்கோணத்தில் வைத்துத் தாங்கியில் உள்ள வளையத்தில் முக்கோணத்தை வைத்து, புன்சன் அடுப்பை ஒரு கையால் பிடித்துக் கொண்டு மிக எச்சரிக்கையுடன், வீழ்படிவு உருகும் வரை சூடு செய்யவும் அதிகமாகச் சூடேற்றினால் AgCl சிதைந்து விடும். மூசையை ஓர் உலர்த்தியிலிட்டுக் குளிரவிடவும் பிறகு எடை காணவும்.

1 கவனக்குறைவாகச் சூடேற்றினால், வீழ்படிவு, மூசையிலிருந்து வெகு எளிதில் தெறித்து வெளியாகிவிடும் என்பதை மறக்கலாகாது. பிறகு அளவீட்டை மீண்டும் முதலிலிருந்து செய்ய வேண்டும். சுடுநீர்த் தொட்டியின்மேல் வைத்து மூசையைச் சூடுகாட்டுவதுதான் நம்பகமான முறையாகும்.

கண்ணாடி வடி மூசை வழியாக வடிகட்டுதல்: வடிகட்டுவதற்கு, வடிதாளைக் காட்டிலும், கண்ணாடி வடிமூசையைப் பயன்படுத்தினால், இவ்வளவீடு வெகு எளிதாகி விடுகிறது. வடிகட்டத் தொடங்கு முன்னர், 4 நம்பர் கண்ணாடி வடிமூசையை எடுத்து, ரப்பர் வளையத்தில் செருகி, உறுஞ்சி, குடுவையின் கழுத்தில் பொருத்தி வைக்கவும் (19ஆவது படம்).

வடிமூசையை நன்கு கழுவவும். முதலில் சூடான அடர்வு குறைந்த (4 மி.லி. 2 கரைசலுடன் 100மி.லி. 2N நீர் சேர்ந்தது) நைட்ரிக் அமிலம்; பிறகு நீர் ஆகியவற்றைச் சீராக உறிஞ்சி மூசை வழியாக இழுத்துக் கழுவவேண்டும். பிறகு 130°செ. வெப்பநிலையில் உலர்த்தி எடை மாறிலியைக் காணவேண்டும்.

குடுவையின் கழுத்தில் மீண்டும் மூசையை வைத்து வடிகட்டத் தொடங்கவும். வழக்கம்போல, கண்ணாடித்தண்டு வழியாகத் தெளிந்த நீரைவிட்டு மூசையில் முக்கால் பாகத்திற்குமேல் நிரம்பாமல் பார்த்துகொள்ளவேண்டும். வடிகட்டி முடிந்த பிறகு, சிறிது HNO_3 சேர்ந்த சுடுநீரைக் கொண்டு, இறுத்தெடுக்கும் முறையில் மூன்று நான்குமுறை நன்றாகக் கழுவவும், நுனியில் ரப்பர் சுற்றிய கண்ணாடித் தண்டின் உதவியால், வீழ்படிவு முழுவதையும் வடிமூசையில் தள்ளி, முதலில் HNO_3 சேர்த்த சுடு நீராலும் பிறகு சுத்தமான நீராலும் கழுவவும்.

கழுவி முடிந்தவுடன், நான்காவது குடுவையின் மூடியைத் திருப்பி வெற்றிடத்தில் நிரப்பி, தண்ணீர்க் குழாயிலிருந்து நீர் வருவதையும் நிறுத்தி, வடிமூசையைத் தனியாக எடுத்துச் சுமார் 130°செ. வெப்பநிலையில் உலர்த்தி எடை மாறிலியைக் காணவும்.

$AgCl_2$-உடன் கூடிய மூசையின் எடையிலிருந்து, மூசையின் எடையைக் கழித்து, AgCl-ன் எடையைக் கணக்கிடவும். இம்முறையிலுள்ள நன்மைகள் நமக்கு நன்கு தெரிகின்றன. வடிதாளிலிருந்து உண்டாகும் கரித்துகள்களால் AgCl, ஆக்ஸிஜனிறக்கப்படுவதும், எரிக்கும்பொழுது சிதைந்து போவதும் இம்முறையில் தவிர்க்கப்படுகின்றன.

கணக்கிடுதல்: ஒரு கிராம் மூலக் கூறெடை AgCl-ல் ஒரு கிராம் அணு Cl உள்ளது எனத் தெரியுமாதலால், கிடைத்திருக்கும். AgCl எவ்வளவு Cl உள்ளது எனக் கணக்கிடு. முதலில் எடுத்துக்கொண்ட $BaCl_2$ $2H_2O$-ல் இஃது எவ்வளவு சதவீதம் எனவும் கணக்கிடு. மேலும் தொடர்பற்ற பிழையையும் கணக்கிடவும்.

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$-ல் கிடைத்த முடிவுகளான, படிகநீரின் அளவு, பேரியத்தினளவு, குளோரின் அளவு ஆகிய மூன்றையும் கூட்டினால், 100% வரவேண்டுமென்பது தெரிகிறது. உண்மையில் இக் கூட்டுத்தொகை 100% வருவதில்லை. பல பகுப்பாய்வுப் பிழைகள் உள்ளமைதான் இதற்குக் காரணம். துல்லியமான முறைகளில், இரண்டு தொகைகளுக்குமுள்ள வேற்றுமை ஒரு சதவீதத்தில் பத்தில் சில பங்குகள்தான் இருக்கும்.

சில்லரை அதன் உப்புக் கரைசல்களிலிருந்தும் அல்லது அதன் உலோகக் கலவையிலிருந்தும் AgCl ஆக வீழ்படிவு செய்து அளவீடு செய்யலாம், உலோகக் கலவையில் நிறுத்தெடுக்கப் பட்ட மாதிரியை HNO_3-ல் கரைத்து, Ag^+ஐ, HCl விட்டு வீழ்படிவாக்கி, மேலே காட்டியபடி பகுப்பாய்வைத் தொடர வேண்டும். வீழ்படிவாக்கியாகிய, HClஐ அளவுக்குமேல் சேர்த்தால் நீரில் கரையும் $[AgCl_2]^-$ அணைவு அயனி உண்டாகலாம்.

41. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலில் உள்ள அயர்னை அளவிடு செய்தல் (Determination of Iron in Ferric Chloride Solution (III)

Fe^{+++} உப்புகளிலுள்ள அயர்னை[1] அளவறி முறையில் அளவீடு செய்வதற்கு, NH_4OH-ஐக் கலந்து Feஐ, $Fe(OH)_3$ ஆக வீழ்படிவு செய்யவேண்டும்.

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \longrightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$$

எரியூட்டலால், $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3ஆக மாறுகிறது. இதைத்தான்

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

எடை போடவேண்டும்.

$Fe(OH)_3$ வீழ்படிவு எளிதில் கூழ்ம நிலைக்கு மாறும் ஓர் எடுத்துக்காட்டான படிக உருவற்ற பொருளாகும். இதைத் தவிர்ப்பதற்கு, தோயச் செய்யும் மின்பகுபொருள் கொண்ட சூடான கரைசலில் வீழ்படிவு செய்யவேண்டும். ஃபெர்ரிக் உப்புகளின் கரைசல்களைச் சுடவைத்தால், அவ்வுப்புகள் நீரால் பகுக்கப்பட்டு, முதலில் காரத்துவமுள்ள அயர்ன் உப்புகளாக

1 இம் முறை ஒருபடிப்பினையாகவுள்ளது. இங்குப் படிக உருவற்ற வீழ்படிவுகள் உண்டாவது ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும், உண்மையில் அயர்னை அளவீடு செய்வதற்கு, பருமனறி அளவீட்டு முறைகள் (88,89,94 ஆகிய பிரிவுகள்) பயன்படுத்தப் படுகின்றன. இம் முறைகள் திட்பமுடையனவாகவும், வேகமாக முடிக்க கூடியன வாகவும் உள்ளன.

மாறி, பிறகு $Fe(OH)_3$ ஆக வீழ்படிவடைகின்றன என்பதை நினைவிலிருத்தவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக,

$$FeCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(HO)_2\,Cl + 2HCl$$
$$Fe(OH)_2\,Cl + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + HCl$$

இந்தக் கொழகொழப்பான வீழ்படிவு, குவளையின் அடியிலும் உட்புறங்களிலும் ஒட்டிக்கொண்டு, வடிகட்டுவதற்கும், பிறகு கழுவுவற்கும் கடினமாக இருக்கும். ஆகையால், இம் மாதிரியாக வீழ்படிவடைவதைத் தடுக்க வேண்டும். சூடேற்றுவதற்கு முன்பு கரைசலை அமிலத்துவமுள்ளதாக மாற்றினால் இது சாத்தியமாகும். மேற்காட்டிய வேதிச் சமன்பாட்டின்படி, நீராற் பகுக்கப்படும் பொழுது அமிலமுண்டாகிறது, ஆகவே, கரைசலின் H^+ அயனியின் அடர்வைக் கூட்டினால், நீராற் பகுக்கப்படுதல் வெகுவாகக் குறைந்து வீழ்படிவதைத் தடுக்கலாம்.

பிறகு, அமிலத்தை, அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடைக் கொண்டு நடுநிலையாக்கவும். வீழ்படிவு வினையில் உண்டாகும் அமோனிய உப்பு தோயவைக்கும் மின்பகு பொருளாகச் செயல் படுகிறது.

படிக உருவற்ற பொருளான $Fe(OH)_3$ போன்ற பொருட்களை அடர்வு கூடுதலாகவுள்ள கரைசலில்தான் வீழ்படிவு செய்ய வேண்டுமென 26ஆவது பிரிவில் சொல்லப்பட்டிருக்கிறது. அப்பொழுதுதான் வீழ்படிவுகள் பருமனில் குறைவாகவும், மாசுகளைக் குறைவாகப் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்தும், எளிதில் வடிகட்டும் நிலையிலும் உருவாகின்றன. குளோரின் அயனிகள் முற்றிலும் நீங்கும்படி கழுவவேண்டும், இல்லையானால், அவை $FeCl_3$ ஆக மாறி, எரிக்கும் பொழுது ஆவியாக வெளியேற வாய்ப்பிருக்கிறது. ஆகையால் சிறிது அயர்னும் வெளியேறிவிடும் சாதாரண புன்சன் அடுப்பு வெப்பநிலையில், வடிதாள் கரித்துண்டுகள் Fe_2O_3ஐ ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்வதில்லை. ஆகவே, எரிக்கும்பொழுது வீழ்படிவை வடிதாளிலிருந்து பிரித்தெடுக்க வேண்டியதில்லை. இருப்பினும், மிகஅதிகமாகவும் நீண்டநேரமும் எரித்தல் தவிர்க்கப்படவேண்டும். இப்படிச் செய்தால், அரை குறை ஆக்ஸிஜனிறக்கம் ஏற்பட்டு, ஃபெர்ரசோ ஃபெர்ரிக் ஆக்சைடு உண்டாகிறது.

$$6Fe_2O_3 \rightleftharpoons 4Fe_3O_4 + O_2 \uparrow$$

வழிமுறை: சுமார் 3 முதல் 5மி. லி. 2N HNO_3 கரைசலை விட்டு அமிலத்துவமாக்கவும் (கரைசலில் சுமார் 0·1 கி. அயர்ன்

இருக்கவேண்டும்) நீரைவிட்டு விளாவாமல், சிறுபுன்சன் அடுப்பின்மேல் வைத்துச் சூடு காட்டவும். கரைசல் கொதிக்காமல் பார்த்துக் கொள்ளவும். 10சதவீதம் அமோனிய கரைசலைச் சூடான கரைசலுடன் அமோனிய நாற்றம் வரும்வரை கலக்கவும்.[1] குவளையிலுள்ள கரைசலைக் கண்ணாடிக் குச்சியினால் நன்றாகத் துழாவிவிட்டுப் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சியைக் குறைக்கும் வகையில் சுமார் 100 மி. லி. சுத்தமான நீரை கலக்கவும். மீண்டும் கரைசலை நன்கு கிண்டிவிடவும். சுமார் 5 நிமிடங்களுக்கு வீழ்படிவைப் படியவைக்கவும். ஒன்று அல்லது இரண்டு துளிகள் NH_4OH ஐ எச்சரிக்கையுடன் மேலும் சேர்த்து, வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெற்று விட்டதா என அறியவும். உடனே வடிகட்டவும் (நீண்ட நேரம் கண்ணாடிப் பாத்திரத்தில் காரத்துவமுள்ள கரைசலை வைத்திருந்தால், கண்ணாடியிலுள்ள சிலிக்காவதால் வீழ்படிவின் எடை கூடிவிடும்).

நடுத்தர அடர்த்தியுள்ள வடிதாள், சுமார் 9 செ மீ. குறுக்களவுள்ளது, வடிகட்டுவதற்குப் பயன்படுத்தவும். வீழ்படிவுடனுள்ள கரைசலை இறுத்து வடிதாள் வழியாகச் செலுத்தவும். பிறகு வீழ்படிவைச் சூடான 2%NH_4NO_3 கரைசலைக் கொண்டு பலதடவைக் கழுவவும். பிறகு வீழ்படிவு முழுவதையும் வடிதாளுக்கு மாற்றவும். கண்ணாடிக்குச்சி மற்றும் குவளையின் உட்புறம் ஆகியவற்றில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் வீழ்படிவை, சிறு வடிதாள்களால் சுரண்டி எடுக்கவும்.

குளோரின் அயனிகள் முழுவதும் வெளியேறும்வரை தொடர்ந்து கழுவவும். அதாவது சிறிதளவு வடிநீரில் முதலில் இரண்டு சொட்டு NHO_3 ஐச் சேர்த்து, பிறகு $AgNO_3$ஐச் சேர்த்தால் கரைசல் கலங்கலாக மாறக்கூடாது. வீழ்படிவாக்குதல், வடிகட்டுதல், கழுவுதல் ஆகியவற்றை ஒரே மூச்சில் செய்து முடிக்கப்படவேண்டும்.

கழுவப்பட்ட வீழ்படிவை அரைகுறையாக உலர்த்தவும், சற்று ஈரமாக இருக்கும்பொழுதே எடை கண்டு பிடித்த ஒரு மூசைக்கு மாற்றவும். எச்சரிக்கையுடன் வடிதாளைக் கருக்கவும். பிறகு சாம்பலாக மாறும்படி எரிக்கவும். பிறகு சீராக வெப்ப நிலையைக் கூட்டி மூசையையும் உள்பொருளையும் நன்றாக எரித்துக் குளிரவிட்டுப் பிறகு மாறாத எடையைக் காணவும்.

1 அமோனியாவைக் கலக்கும்பொழுது, நாற்றம் கரைசலிலிருந்து வருகிறதா என நிச்சயப்படுத்திக் கொள்ளவேண்டும். கண்ணாடித் தண்டிலிருந்தோ அல்லது குவளையின் உட்புறங்களிலிருந்தோ வந்தால் போதாது.

கணக்கிடுதல் : வீழ்படிவின் எடையைக் கண்ட பிறகு, அதிலுள்ள இரும்பின் எடையைக் கணக்கிடவும். விகிதசமம் மூலமாக இது கணக்கிடப்படுகிறது.

$$M_{Fe_2O_3} - 2A_{Fe}$$
$$a - x$$

இங்கு a என்பது, வீழ்படிவின் எடையாகும் : MFe_2O_3 உம், AFe உம், முறையே மூலக்கூறெடையும், அணு எடையுமாகும். ஆகவே,

$$x = a\frac{2A_{Fe}}{M_{Fe_2O}} = aF$$

இங்கு,

$$F = \frac{2 \times 55{\cdot}85}{159{\cdot}7} = 0{\cdot}6994$$

சல்பூரிக் அமிலக்கரைசலில் சல்ஃபரைக் கண்ட மாதிரி, இங்கு இருமுறை அளவீடு செய்யப்படவேண்டும். அப்பொழுது தான் விடையின் துல்லியத்தில் நம்பிக்கை வைக்கலாம்.

பலதரப்பட்ட பொருள்களிலுள்ள அயர்னை அளவீடு செய்வதற்கு இம் மாதிரியான முறையைக் கையாளலாம். எடுத்துக் காட்டாக, இரும்புக் கம்பியைப் பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுது, சுமார் 0.1 கி. அளவுக் கம்பியை நிறுத்து எடுத்து,[1] சுமார் 10-15மி. லி. 2N நைட்ரிக் அமிலத்தில் சூடுகாட்டிக் கரைக்கவும். $Fe(NO_3)_3$ கரைசலை, மேலே கூறியபடி அளவீடு செய்யவும். Fe_2O_3 வீழ்படிவிலுள்ள அயர்னின் அளவு தெரிந்தவுடன் இரும்புக் கம்பியின் எடையில் எத்தனைச் சதவீதம் உள்ளது எனக் கணக்கிடல் வேண்டும்,

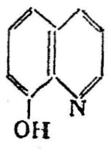
42. படிக்காரத்தில் அலுமினியத்தை அளவிடல் (Determinatoin of Aluminium in Alum)

Al^{+++} அயனியை, Fe^{+++} அயனியை அளவிடுதல் போலவே அளவிடலாம். அதாவது, அமோனியாவைக் கொண்டு $Al(OH)_3$ ஆக வீழ்படிவுசெய்து, பிறகு எரித்து Al_2O_3 ஆகப் பெறலாம். ஆயினும், பரவலாகப் பயன்படுத்தப்படும் இம் முறையில் பல சிக்கல்கள் நடைமுறையில் காணப்படுகின்றன. முதலாவதாக $Al(OH)_3$ ஒரு ஈரியல்புள்ள ஹைட்ராக்சைடு ஆகும். ஆகவே, சற்று அளவுக்கு அதிகமாக NH_4OH சேர்த்தால், அதில் கரைந்து

1 கம்பியை நிறுப்பதற்கு முன்பு, எமரிதாளைக் கொண்டு, கம்பியின் மேலுள்ள துருபோகும்வரை தேய்த்துப் பிறகு சிறு வடிதாள் துண்டினால் அழுத்தித்துடைக்க வேண்டும்.

விடும். ஆகவே, Al^{+++} அயனிகள் முழுவதும் வீழ்படிவாக்கப் படவேண்டுமானால், கரைசலின் pH அளவு மிக எச்சரிக்கையுடன் சரி கட்டப்படவேண்டும்.[1] இரண்டாவதாக, வீழ்படிவை வடி கட்டுவது சற்றுக் கடினம். மேலும் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப் பட்ட பொருள்களைக் கழுவி நீக்குவதும் கடினம். நிறுக்கப்படும் வகையான Al_2O_3 நீரை உறிஞ்சும் தன்மையுள்ளது ஆகையால் Al_2O_3 ஐக் குளிரவிடும்பொழுதும் எடை போடும்பொழுதும் மிகவும் எச்சரிக்கையுடனிருக்கவேண்டும். கடைசியாக. Cl^{+++} அயனிகளுடன்கூட வேறுபல எதிர் அயனிகளையும் அமோனியா வீழ்படிவடையச் செய்யும். Co^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} போன்ற அயனிகளை அமேனியா நேரிடையாக வீழ்படிவடையச் செய்யாது எனினும், இவ் வயனிகள், $Al(OH)_3$ உடன் சகவீழ் படிவடைந்து விடுகின்றன. இவ் வயனிகள் மிகவும் அழுத்தமாக உட்கவரப்பட்டிருப்பதால், இரண்டாம் முறையாக வீழ்படி வாக்கல் கையாளப்படினும் வெளியேறுவதில்லை.

இவ்வளவு தொல்லைகள் இருந்த போதிலும், இம்முறை சமீபகாலம்வரை கையாளப்பட்டு வந்தது. மிக முக்கியமான தற்கால முறையாவது, Al^{+++} அயனிகளை 8, ஹைட்ராக்ஸி குனோலின் கொண்டு வீழ்படிவாக்குவதாகும் (35ஆவது பிரிவில் குறிப்பிட்டபடி,. 8, ஹைட்ராக்ஸிகுனோலினின் அமைப்பு வருமாறு:

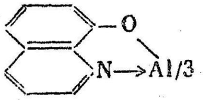


அலுமினிய அயனிகள் வீழ்படிவடையும்பொழுது கீழ்க் கண்ட வினைகள் நிகழ்கின்றன.

$$Al^{+++} + 3H\,(C_9H_6NO) \rightarrow Al\,(C_9H_6NO)_3 \downarrow + 3H$$

இவ் வீழ்படிவு ஒரு கீலேட் சேர்மமாகும். இங்கு ஓர் அலுமினிய அணு மூன்று ஹைட்ராக்ஸிகுனோலினுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது. மேலும் நைட்ரஜன் அணுக்களுடன் ஈதல் பிணைப்பு உண்டாகிறது

1 கரைசல் சரியான நடுநிலை (pH = 7) யில் இருக்கவேண்டும். அதிகமான அளவு ஃபீனல் ரெட் நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தி வீழ்படிவு செய்தால் இது சாத்தியமாகும். கரைசலின் pH இந்த அளவு இருக்கும்பொழுது, நிலை காட்டியின் நிறம் ஆரஞ்சு ஆகும்.



இவ்வினையின் காரணமாக H^+ அயனிகள் கரைசலுக்குள் செல்வதால், வீழ்படிவாதலின் அளவு கரைசலின் pH அளவைப் பொறுத்திருக்கும். அனேகமாக முழுமையான வீழ்படிவாதல் pH அளவு 4 முதல் 10 வரை நடக்கும். நடைமுறையில் pH = 5 அளவில் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது. இந்த pH அளவு, அமிலக் கரைசலில் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் அசிட்டேட்டைச் சேர்ப்பதால் கிடைக்கிறது. ஹைட்ராக்ஸிகுவனோலினுடன் Al^{+++} சேர்ந்து கொடுக்கும் அணைவுச் சேர்மம் ஒரு படிக வடிவமுடைய சேர்மம் ஆகும். அதை வடிகட்டுவதும் கழுவுவதும் எளிது. எரித்தால் Al_2O_3 ஆக மாறும். இருப்பினும் வீழ்படிவை உலர்த்தி எடை மாறிலியைக் காண்பதுதான், எரிப்பதைவிட மேலான தாகும். நிறுக்கப்படும் வகையான $Al(C_9H_6NO)_3$ என்னும் சேர்மம் நீரை உறிஞ்சாது, மேலும் Al_2O_3ஐவிடக் குறைந்த சதவீத[1] அலுமினியத்தைக் கொண்டிருக்கிறது. இங்கு வீழ்படிவைக் கண்ணாடி வடிமூசையில்தான் வடிகட்டவேண்டுமே யல்லாது, வடிதாளில் அன்று என்பது வெளிப்படை.

ஹைட்ராக்ஸிகுவனோலின் என்பது, அளவறிபகுப்பாய்வு முறைகளில் பயன்படக்கூடிய ஒரு முக்கியமான அங்ககப் பொருள் என்பது 35ஆவது பிரிவில் சொல்லப்பட்டிருக்கிறது. முதலில், 1923ஆம் ஆண்டு பெர்க் என்பவர், மக்னீஷியத்தை அளவீடு செய்வதற்கு இதைப் பயன்படுத்தலாமென வெளியிட்டார். அதன் பிறகு அனேக தனிமங்களை அளவிடுவதற்குப் பயன் படுத்தப்படுகிறது.

வழிமுறை: படிக்கார மாதிரிப் பொருளை, $KAl(SO_4)_2\ 12H_2O$ நிறுத்து எடுக்கவும். அதிலுள்ள அலுமினியத்தின் எடை 0·5 கிராமுக்குமேல் போகக்கூடாது. 110 அல்லது 150மி·லி· நீரில் கரை. கொஞ்சமாக அமிலத்தைச் சேர் ($2NH_2SO_4$); 30மி லி. வீழ்படிவாக்கியைச் சேர் (8 ஹைட்ராக்ஸிகுவனோலினை அசெட்டிக்

1 இப்படி இருப்பது நல்லது. ஏனெனில் Al_2O_3ஐ நிறுத்தெடுக்கும் பொருளாகப் பயன்படுத்தும்பொழுது பிழை முடிவை எந்த அளவுக்குப் பாதிக்கிறதோ அதைவிடக் குறைவாக இங்குப் பாதிக்கும்.

அமிலத்தில் கரைத்த கரைசல்[1] கரைசலைக் கொதிநிலை வரும்வரை சூடு செய்யவும். பிறகு குவளையைக் கொதிநீர்த் தொட்டிக்கு மாற்றவும்.

Al $(C_9H_6NO)_3$ வீழ்படிவு செய்வதற்கு, வினை நடந்து கொண்டிருக்கும்பொழுது உண்டாகும் H^+ அய்னிகளைக் கரைசலில் சேரவிடாதபடி விலக்கவேண்டும். இதைச் செய்வதற்கு, 2N CH_3COONH_4 அல்லது CH_3COONa கரைசலைச் சொட்டுச்சொட்டாகச் சேர்த்து, கலங்கல் மறையாமல் இருக்கும்படி பார்த்துக் கொள்ளவேண்டும். 8-ஹைட்ராக்ஸிகுநோலின் சேர்ப்பதைச் சற்று நிறுத்தி முதலில் படிக உருவற்ற வீழ்படிவு உண்டானது மெதுவாக படிக வடிவுள்ள அலுமினிய அணைவுச் சேர்ம வீழ்படிவாக மாறும்படி பார்த்துக் கொள்ளவேண்டும். மீதமுள்ள கரைசலைப் Cl^{+++} அயனியினளவு சுமார் 0·05 கி. ஆனால், 50மி.லி. இருக்கும்) பிறகு சேர்க்கவும்.

வீழ்படிவிற்கு மேலுள்ள கரைசல் மஞ்சள் நிறத்துடன் (அல்லது இளஞ்சிவப்பு மஞ்சள்) இருக்கும். அப்படியானால், 8 ஹைட்ராக்ஸிகுநோலின் தேவைக்குமேல் சற்று அதிகமாகவுள்ளது எனப் பொருள். கொதிநீர்த் தொட்டியின்மேல் வீழ்படிவுடன் கூடிய கரைசலைச் சுமார் 10-15 நிமிடங்கள் வைக்கவும். பிறகு சுமார் 130°செ. வெப்பநிலையில் எடை மாறிலியைக் கண்டு கொண்ட கண்ணாடி வடிமூசையின் வழியாக வடிகட்டவும். வடிகட்டும் முறை 40ஆவது பிரிவில் விவரிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

குறிப்பு : சில வேளைகளில், வடிநீர் குளிர்ந்து விடுவதால் 8-ஹைட்ராக்ஸிகுநோலின் பிரிவதாலும் அல்லது சரியான வேளையில் வீழ்படிவடையாமல் $(Al_9C_9H_6NO)_3$, வீழ்படிவடைவதாலும், கலங்கல் ஏற்படுவதுண்டு. கரைசலைச் சூடுசெய்து கலங்கல் உண்டான காரணத்தைக் காணவும். கலங்கல் மறைந்து விட்டால் (வினைபடுபொருள் மிகுதியானதால்) கவலைபடாமல் விட்டுவிடவும். இல்லாவிடின், குவளையை அதனுடைய பொருளுடன் கொதிநீர்த் தொட்டியின்மேல் வைக்கவும். பிறகு, திரவத்தை அதே வடிமூசை வழியாக வடிகட்டவும்.

வீழ்படிவான அணைவு சேர்மத்தைச் சிறு அளவு சுடுநீர் விட்டு முதலில் கழுவவும்.[2] பிறகு தண்ணீர்விட்டுக் கழுவவும். வடிநீர்

1 குறைந்த அளவு சுத்தமான அசெட்டிக் அமிலத்தில் 3.கி 8–ஹைட்ராக்ஸி குநோலினைக் கரைக்கவும். 100மி.லி நீராக கலக்கவும். சொட்டுச் சொட்டாக அமோனியாவைச் சேர்த்து உண்டாகும் வீழ்படிவை அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்துவிடவும்.

2 சுடுநீரில் வீழ்படிவின் கரைதிறன் சற்று அதிகமாகும். ஆகவே, 8-ஹைட்ராக்ஸிகுநோலின் கரைசலில் தேவைக்குமேல் அதிகமாகவுள்ளவரைதான் சுடுநீரை விட்டு, வீழ்படிவைக் கழுவலாம்.

நிறமற்று வடியும்வரை கழுவவும். மூசையை, வீழ்படிவுடன் 130°செ. வெப்பநிலையில் உலரவைத்து எடை மாறிலியைக் காணவும். (வெப்பம் கூடினால், வீழ்படிவு சிதையத் தொடங்கும்).

கணக்கிடல் : வீழ்படிவின் $Al(C_9H_6NO)_3$ எடையைக் கண்ட பிறகு அதிலுள்ள அலுமினியத்தின் அளவைக் கணக்கிடு. எடுத்துக்கொண்ட படிக்காரத்தில் எவ்வளவு சதவீதம் Al உள்ளது எனக் கணக்கிடவும். இம் முடிவையும், அறிமுறையில் $(KAlSO_4)_2.12H_2O)$ படிக்காரத்தில் எவ்வளவு Al உள்ளது எனக் கணக்கிட்டு, இவ்விரு முடிவையும் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவும்.

43. கால்சியம் கார்பனேட்டில் கால்சியத்தை அளவிடல் (Determination of Calcium in Calcium Carbonate)

பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்ட பொருள் $(CaCo_3)$ நீரில் கரையாது. பகுப்பாய்வுக்கு முன்பாக, நிறுத்து எடுத்த மாதிரிப் பொருளை அமிலத்தில் கரைக்கவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக,

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் கால்சியத்தைக் கால்சியம் ஆக்ஸலேட்டாக $(CaC_2O_4.H_2O)$ வீழ்படிவு செய்வது வழக்கம். அமோனியம் ஆக்ஸலேட்டுக் கரைசலைப் பயன்படுத்தவும். இப் பொருள் $CaCl_2$ உடன் கீழ்க்கண்டபடி செயல்படுகிறது.

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 + H_2O \rightarrow CaC_2O_4.H_2O \downarrow + 2_4NHCl$$

$CaC_2O_4H_2O$ படிகங்கள் நுண்ணிய அளவில் உருவாகும் தன்மை பொருந்தியுள்ளமையால், வடிதாள் வழியாக இறங்கி விடுகின்றன. இக் காரணத்தால் இம் முறை சிக்கல் பொருந்தியதாகிவிடுகிறது ஆகவே, இம்முறையில் உருவிற் பெரிய படிகங்கள் உண்டாவதற்கு விதித்திருக்கும் சட்டதிட்டங்களைப் பெரிதும் மதித்து எச்சரிக்கையுடன் செயல்படவும். அதாவது, சற்று மிகைதெவிட்டிய கரைசலிலிருந்து . வீழ்படிவு செய்யப்படல் வேண்டும். CaC_2O_4 ஐ, அமிலக் கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவடையச் செய்தால் இது சாத்தியமாகும். ஆனால் காரக் கரைசலில் இது சாத்தியமாகாது (பிரிவு 25).

என்ன நிகழ்கிறது என்பதைச் சற்று விரிவாக ஆராய்வோம். ஆக்ஸாலிக் அமிலம் கீழ்க்கண்டபடி பிரிகிறது.

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \text{ (முதற்படி)}$$
$$HC_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{--} \text{ (இரண்டாம் படி)}$$

இவற்றின் பிரிகை மாறிலிகளாவன: முறையே,

$$K_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5\cdot9 \times 10^{-5};$$

$$K_2 = \frac{[H^+][C_2O_4^{--}]}{[HC_2O_4^-]} = 6\cdot4 \times 10^{-5}$$

தேவையான $C_2O_4^{--}$ அயனிகள் இரண்டாம்படிப் பிரிகை ஏற்பட்ட பிறகு தான் உண்டாகின்றன. பிரிகை மாறிலி K_2-ன் மதிப்பிலிருந்து பார்த்தால், பிரிகை மிகக் குறைவாகத்தான் ஏற்படுகிறது என்பது தெரிகிறது. ஆகவே, கரைசலை அமிலத்துவமுள்ளதாக்கினுல், $(NH_4)_2C_2O_4$ சேர்ப்பதால் உண்டாகும் $C_2O_4^{--}$ அயனிகள் அனேகமாக முழுவதும் முதலில் $HC_2O_4^{-}$ நேர் அயனியாக மாறிப் பிறகு, $H_2C_2O_4$ மூலக்கூருக மாறிவிடுமென்பது தெரிகிறது.

$$C_2O_4^{--} + H^+ \rightarrow HC_2O_4^{-}$$
$$HC_2O_4^- + H^+ \rightarrow H_2C_2O_4$$

ஆகவே, கரைசலில் H^+ அயனியின் அடர்வு உயரும்பொழுது, $C_2O_4^{--}$ அயனியின் அடர்வு குறைந்துகொண்டேவரும் எனத் தெரிகிறது. தேவையான அளவுக்குக் கரைசலின் அமிலத்துவம் உயரும்பொழுது, C_2O_4 அயனியின் அடர்வு மிகமிகக் குறைந்து CaC_2O_4 -ன் கரைதிறன் பெருக்கத்தின் அளவை, இவ் வயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கத்தின் அளவு எட்டாமல் போய் விடுகிறது.

$$SP_{CaC_2O_4} = [Ca^{++}][C_2O_4^{--}] = 2\cdot6 \times 10^{-9}$$

ஆகவே, வீழ்படிவு உண்டாவதில்லை. இருப்பினும், இந்த அமிலத்துவமுள்ள கரைசலில் NH_4OH ஐச் சொட்டுச்சொட்டாகச் சேர்த்தால், H^+ அயனியின் அடர்வு படிப்படியாகக் குறைந்து, $C_2O_4^{--}$ அயனியின் அடர்வு படிப்படியாக உயர்கிறது. ஆகவே, Ca^{++} அயனியின் அடர்வையும், $C_2O_4^{--}$ அயனியின் அடர்வையும் பெருக்குத் தொகைக் கரைதிறன் பெருக்கத்தின் தொகையைவிட உயர்ந்து, வீழ்படிவு உண்டாகிறது. அம்மோனியாவைச் சொட்டுச்சொட்டாகச் சேர்ப்பதால், $C_2O_4^{--}$ அயனியின் அடர்வு படிப்படியாகவும் சீராகவும் உயர்கிறது. இக் காரணத்தால் கரைசலில் CaC_2O_4 சற்று மிகை தெவிட்டிய நிலையிலிருப்பதாகக் கொள்ளலாம். இக் கரைசலிலிருந்து வீழ்ப்படிவு சீராக உண்டாவதால், படிகங்கள் உருவிற் பெரியனவாக வெளியாகின்றன, H^+ அயனி அடர்வு கரைசலில் உயரஉயர, Ca^{++} அயனி வீழ்படிவடைவது அனேகமாக முற்றுப் பெறுகிறது.

22ஆவது பிரிவில் உள்ள இரண்டாவது எடுத்துக்காட்டில் கணக்கிட்டபடி, pH அளவின் மதிப்பு ஏறக்குறைய 3·3 இருக்கும்பொழுது, வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெறும் எனத் தெரிகிறது. இதற்குமேல் NH_4OH சேர்ப்பதில் அர்த்தமில்லை. கரைசலின் pH அளவு 4 இருப்பதை அறிந்து வீழ்படிவு செய்வதற்கு மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தவேண்டும். pH அளவு சுமாராக இருக்கும்பொழுது நிறம் சிவப்பிலிருந்து மஞ்சளாக மாறும்.

CaC_2O_4 வீழ்படிவு தண்ணீரில் ஓரளவு கரையுமாகயால், தண்ணீரைவிட்டுக் கழுவும்பொழுது இழப்பு நேரிடும். ஆகவே, கழுவுநீரில் $C_2O_4^{--}$ அயனிகளைச் சேர்த்து, வீழ்படிவின் கரைதிறனைக் குறைக்கவேண்டும். வீழ்படிவை எரிக்கும்பொழுது ஆவியாக மாறி வெளியேறும் $CaCl_2$ உண்டாகாவண்ணம், வீழ்படிவில் உள்ள Cl^- அயனிகளைச் சுத்தமாகக் கழுவி விலக்க வேண்டும்.

இம்முறையில் வழக்கமாக நிறுத்தெடுக்கும் பொருள் CaO ஆகும். $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ஐச் சுமார் 900° முதல் 1290° செ. வரை வெப்பநிலையில் எரிக்கும்பொழுது கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி வினை நிகழ்கிறது.

$$CaC_2O_4, H_2O \rightleftharpoons CaO + CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O$$

CaO,ஐ நிறுக்கும் பொருளாகப் பயன்படுத்துவதிலுள்ள சிரமம், அது நீரை உறிஞ்சி, CO_2ஐக் காற்றிலிருந்து உட்கொண்டுவிடுவதால், தேவையான முன்னெச்சரிக்கையுடன் செயல்படவேண்டும். மேலும், CaC-ல் உள்ள Ca-ன் சதவீதம் அதிகமாயிருப்பதால், 32ஆவது பிரிவில் காட்டியபடி மாற்றுக் காரணியின் மதிப்பும் அதிகமாகிப் பிழையின் சதவீதமும் கூடுகிறது. CaOஐ, நிறுத்தெடுக்கும் பொருளாகக் கொள்வதால் உண்டாகும் சிரமங்களால், $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ஐ, $CaCO_3$ ஆகச் சுமார் 500°செ. வெப்பநிலையில் மாற்றி நிறுக்கப்படும். அல்லது H_2SO_4 ஐச் சேர்த்து $CaSO_4$ ஆக மாற்றிப் பிறகு அதிகமாகவுள்ள அமிலத்தை ஆவியாகும்படியும் பிறகு எரிக்கும்பொழுது வெளியேறும்படியும் நீக்கிவிட்டு, உலர்ந்த வீழ்படிவை நிறுப்பது வழக்கம்.

வழிமுறை: சுமார் 0·1கி. Caஐக் கொண்ட சுத்தமான $CaCO_3$ஐச், நிறுத்து எடுக்கவும். 300மி.லி. அளவுள்ள மூக்குக் குவளையில் வைக்கவும். சுமார் 5—10மி.லி. தண்ணீரைவிட்டு, குவளையைக் கண்ணாடித் தட்டால் மூடவும். பொருள் அமிலத்தில்

கரையும்பொழுது நுரைத்துக் கொண்டு வெளியேறும் CO_2 வாயுவுடன் சேர்ந்து வெளியேறும் திரவத் துகள்களை வெளியேறு வண்ணம் தடுத்து நிறுத்த கடிகாரக் கண்ணாடி மூடி பயன்படும். கண்ணாடி மூடியை எச்சரிக்கையுடன் சிறிது விலக்கிவிட்டுக் குவளையின் உட்புறங்கள் வழியாக (1:1) HCl கரைசலைச் சொட்டுச் சொட்டாகச் சேர்க்கவும். ஒவ்வொரு சொட்டு அமிலத்தைச் சேர்த்தவுடன், குவளையிலுள்ள திரவம் சற்றுச் சுழலும்படி குவளையைச் சுழற்றவும். பொருள் முழுவதும் கரைந்தவுடன், கழுவு குடுவையிலிருந்து, பீச்சான் வழியாக நீரைவிட்டுக் கண்ணாடி மூடியின் அடிப்பாகத்தைக் கழுவி; நீர் குவளையில் விழும்படி செய்யவும். சுமார் 100 மி.லி. நீரைச் சேர்த்துக் கரைசலின் பருமனைப் பெருக்கவும். மேலும் 5மி.லி. (1:1) HCl கரைசலையும், 35மி.லி 0·5N $(NH_4)_2$ C_2O_4 கரைசலையும், சுமார் 1—3 சொட்டு மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிலை காட்டியையும் சேர்க்கவும். திரவத்தைச் சுமார், 70°—80° செ. வெப்பநிலைக்குச் சூடுகாட்டி, 5% NH_4OH கரைசலைச் சீராகச் சேர்த்துத் (1–2 துளிகள் ஒரு விநாடிக்கு) தொடர்ந்து கண்ணாடிக் குச்சியினால் கிண்டி விடவும்[1]. சிவப்புநிறம் மாறும்வரை, NH_4OHஐத் தொடர்ந்து சேர்க்கவும். பிறகு வீழ்படிவை அடியில் படிய விடவும் (இரவு முழுவதும் விட்டு வைத்திருப்பது நல்லது).

தடித்த வடிதாள் வழியாகத் தெளிந்த திரவத்தை இறுத்து வடிகட்டவும். 0·5 $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசலை 5 அல்லது 6 பங்கு நீருடன் கலந்த கரைசலால் இறுத்தெடுக்கும் முறையில் வீழ்படிவை 3 அல்லது 4 தடவை கழுவவும். பிறகு, வீழ்படிவை முழுவதையும், Cl^- அயனிகள் முற்றிலும் நீங்கும்வரை கழுவவும் (அதாவது, சுமார் 5 மி.லி. வடிநீருடன், சிறிது HNO_3 ஐச் சேர்த்துப் பிறகு $AgNO_3$[2] ஐச் சேர்க்கும்பொழுது, கலங்கல் உண்டாகாமல் இருக்கும்வரை). கழுவிய வீழ்படிவை உலர்த்தியில் வைத்து உலர்த்தவும். வீழ்படிவு உலர்ந்து கொண்டிருக்கும் பொழுது, மூசையைத் தயார் செய்யவும்.

எரிக்கப்பட்ட கால்சியம் ஆக்சைடு, நீர் அல்லது CO_2ஐ உறிஞ்சுவதை விலக்குவதற்கு, ஒன்று தராசுத் தட்டுகளில் எடைகளையும், தண்டின்மேல் ஏறியையும் முதலிலேயே வைத்திருந்து, வெகுசீக்கிரத்தில் எடையைக் கண்டுகொள்ளவேண்டும்; அல்லது காற்றுப்புகாத குடுவையில் மூசையை வைத்து நிறுக்கவேண்டும்.

[1] கரைசல் மஞ்சள் நிறமாக மாறும். ஆனால் அடியிலுள்ள வெண்மையான வீழ்படிவினால், கரைசலின் நிறம் மாறி நிறமற்ற கரைசல் இருப்பதைப் போன்று தோன்றும்.

[2] இம் முறையில் கரைசல் சிறிது தெளிவற்றிருந்தாலும்கூடப் பரவாயில்லை.

இரண்டாவது முறை கையாளப்பட்டால், மூசையின் எடை மாறிலியைக் காணும் பொழுதும் இதே காற்றுப்புகாத குடுவையைத் தான் பயன்படுத்த வேண்டுமென்பது வெளிப்படை.[1]

வடிதாளிலுள்ள உலர்ந்த வீழ்படிவை மூசையில் வைத்து, ஒரு தாங்கியில் பொருத்தப்பட்டுள்ள வளையத்தின்மேல் முக்கோணத்தை வைத்து அதன்மேல் மூசையை வைக்கவும். பிறகு, சிறு புன்சன் சுடரைக் கொண்டு வடிதாளைக் கருக்கவும். பிறகு எச்சரிக்கையுடன் வீழ்படிவுடன் மூசையைச் சிறிது நேரம் எரிக்கவும். வெப்பநிலையைச் சீராக உயர்த்தவேண்டும். இல்லையெனில், நீராவி, CO, CO_2 முதலிய வாயுக்கள் வெளியேறும் பொழுது, வீழ்படிவுத் துகள்களும் சேர்ந்து வெளியேற வாய்ப்பு உண்டாகும். பிறகு நன்கு உரைக்கும்படி சூடு செய்யவேண்டும். கரி முழுவதும் எரிந்து சாம்பலானபின் மூசையை ஒரு மூசைஉலையில் வைத்துச் சுமார் ஒருமணி நேரம் சூடு காட்டவும். பிறகு ஓர் உலர்த்தியில் வைத்து உலர்த்தி, மேலே குறிப்பிட்டுள்ளபடி எடை காணவும். எடை மாறிலியாகும்வரை, சூடுசெய்து பிறகு குளிர விட்டு நிறைகாண்பதைத் திரும்பத் திரும்பச்செய்யவும். கால்சியம் ஆக்ஸலேட்டு வீழ்படிவு எளிதில் சிதைவு அடையாதாகையால் மேற்சொன்னதைச் செய்வதற்குச் சற்றுக் கால தாமதம் ஆகும்.

கணக்கிடல் : $CaCO_3$-ல் உள்ள கால்ஸியத்தின் எடையை. வழக்கம் போல் சோதனையிலும், வாய்பாட்டிலிருந்தும் கண்ட CaO-ன் எடையிலிருந்து கணக்கிட்டு முடிவைச் சதவீதத்தில் காட்டவும். இம் முடிவை, அறிமுறையில் $CaCO_3$-ல் உள்ள Caஐக் கணக்கிட்டுக் கண்ட முடிவுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவும்.

44. கால்யசிம் கார்பனேட்டில் உள்ள CO_2ஐ அளவிடல் (Determination of Carbon-di-oxide in Calcium Carbonate)

கார்பனேட்டிலுள்ள CO_2 ஆவியாக்கல் முறையில் அளவிடப் படுகிறது. நிறுத்து எடுக்கப்பட்ட மாதிரியுடன் நீர்த்த HClஐச் சேர்த்துத் தனிப்பட்ட கருவியைக் கொண்டு சோதனை செய்யப் படுகிறது. கால்ஸியம் கார்பனேட்டைப் பொறுத்து அதன் வினை கீழ்வருமாறு:

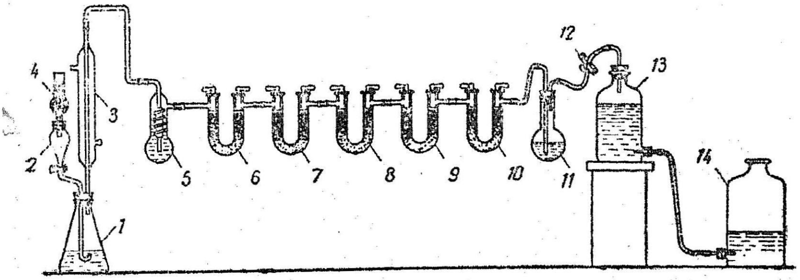
$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

வெளியேற்றப்பட்ட CO_2-ன் எடையை இரு வழிகளில் கண்டுபிடிக்கலாம். ஒன்று நேரானமுறை. அதாவது, சோடா

1 நிறுக்கும் சீசாவைப் பயன்படுத்திப் பொருளின் எடையைக் காணும் பொழுது, சீசாவிலுள்ள காற்றைச் சூடு செய்வதைத் தவிர்க்கவும் (இல்லாவிடில் சீசாவின் எடை மாறும்). ஆகவே, சீசாவைத் தராசுத் தட்டில் வைக்கும்பொழுது, அதைக் கை விரல்களால் மிகக் குறைந்த நேரம்தான் தொடவேண்டும். ரப்பர் குழாயினால் மூடப்பட்ட பிடிகொண்ட, மூசை இடுக்கியைப் பயன்படுத்தி மூசையை இடம் மாற்றல் நலம்.

சுண்ணும்பு (NaOH+CaO) போன்ற உறிஞ்சிப் பொருள்களின் மேல் CO_2வைச் செலுத்துவதால் ஏற்படும் எடை மாற்றத்திலிருந்து கணக்கிடல் இரண்டாவது நேர்வழியில்லா முறையில் நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட மாதிரியைக் கொண்ட கருவியில் ஏற்படும் எடைக் குறைவைக்கொண்டு கணக்கிடல், படிகநீரையும்உறிஞ்சப் பட்ட நீரையும் அளவிடுவதற்கு நேரானவழி இல்லாத முறையை முன்னே விவரித்திருப்பதால், இங்கு நேரானமுறை விவரிக்கப் பட்டிருக்கிறது.

இம் முறையில் கூம்பிய கழுத்துக் குடுவையில் நிறுத்தெடுக்கப் பட்ட கார்பனேட்டு மாதிரியில் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கவேண்டும் படம் 28. இக் குடுவையின் வாய், இரு துளைகளைக் கொண்ட ரப்பர் மூடியால் மூடப்பட்டிருக்கும். ஒரு



படம். 28. CO_2 ஐ அளவிடும் கருவி:
1. கூம்புக் குடுவை; 2. சொட்டுப்புனல்; 3. குளிர்கலம்; 4. உறிஞ்சும்குழாய்; 5. 11. கழுவுகுடுவைகள்; (6, 7, 8, 9, 10), பகுகுழாய்கள்; 12. பிடிப்பு ஊக்கு; (13, 14) காற்று இழுப்பிக் குடுவைகள்.

துளைவழியாகச் சொட்டுச்சொட்டாக விடக்கூடிய புனல் செருகப்பட்டிருக்கிறது. அதன் அடித்தண்டு சிறிது மேல்பக்கமாக வளைந்திருக்கிறது. அப்படி இருந்தால்தான் CO_2 வாயு தண்டின் வழியாக வெளியேறுமல் தடுக்கமுடியும். இரண்டாவது துளை வழியாக ஒரு குளிர்கலம் (Condenser) பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. இது, குடுவையிலுள்ள திரவம் கொதிக்கும்பொழுது வெளியேறும் நீராவி முழுவதையும் இக் கருவி திரவமாக மாற்றி மீண்டும் குடுவைக்கு வர உதவி செய்யும். சொட்டும் புனலின் வாய் சோடா சுண்ணும்பு அல்லது அஸ்கரைட்[1] (சோடா

1 அஸ்கரைட் என்பது NaOH-ல் அஸ்பெஸ்டாஸ் கலந்தது. அடர் NaOH கரைசலில் கல்நாரை நனைத்து, சுமார் 150–180° செ. வெப்பநிலையில் உலர வைத்தது. கோதுமை மணியளவுக்கு இதை நன்குக அரைத்துப் பொடி செய்ய வேண்டும். படத்தில் 4 எனக் குறிக்கும் குழாயில் அஸ்கரைட் அல்லது சோடாச் சுண்ணும்பு இரு பஞ்சு அடுக்குகளின் மத்தியில் இருக்கும்.

அஸ்பெஸ்ட்டாஸ்) கொண்ட உறிஞ்சிக் குழாயினால் மூடப்பட்டிருக்கிறது. கருவிவழியாகச் சென்று கொண்டிருக்கும் காற்றை உலர்த்த இச் சாதனம் உதவிபுரிகிறது. ஆவிச்சுருக்கியின் மேல் பாகத்துடன் ஓர் உறிஞ்சும் உபகரணம் பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. 5 என்று குறிப்பிட்ட கலம் அடர்கந்தக அமிலம் நீராவியை உறிஞ்சும், 6 என்று குறிப்பிட்ட U குழாயில், நீரற்ற மயில் துத்தத்தில் நனைத்த[1] நுரைக்கல் துண்டுகள் நிரப்பட்டிருக்கிறது (HCl மேலும் H_2S முதலியவற்றை உறிஞ்சக் கூடியது). 7 என்று குறிப்பிட்ட U குழாயில் $CaCl_2$ துண்டுகள் கடைசித் துளி நீராவியையும் உறிஞ்சும்[2]. 8,9 என்று குறிக்கப்பட்ட U குழாய்கள் கார்பன் டை ஆக்ஸைடை உறிஞ்சப் பயன்படுகின்றன. இவை ஒவ்வொன்றிலும் மூன்றிலிரண்டு பங்கு, தூள்செய்யப்பட்ட கால்ஸியம் குளோரைடு நிரப்பப்பட்டிருக்கும். அடுத்துள்ள குழாய், CO_2 உறிஞ்சும் பொழுது உண்டாகும் நீரை உறிஞ்சுவதற்குப் பயன்படும்.

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

8, 9 எனக் குறிக்கப்பட்ட குழாய்கள், CO_2 முழுவதையும் உறிஞ்சப் பயன்படுகின்றன. மேலும் 9ஆவது குழாயின் எடை, அளவுக்குமேல் உயர்வது, 8ஆவது குழாயில் உறிஞ்சுதல் சரியாக நடைபெறவில்லை என்பதைக் காட்டுகிறது. ஆகவே, 8ஆவது குழாயிலுள்ள உறிஞ்சும் பொருளை மாற்றவேண்டும், 10ஆவது குழாயிலும் சோடா சுண்ணாம்பும், கால்ஸியம் குளோரைடும் உள்ளன. காற்றிலிருந்து நீராவியும், CO_2வும் உட்சென்று உறிஞ்சு குழாய்களுக்குச் சென்று விடாமல் தடுப்பது இக் குழாயின் வேலையாகும். இதையடுத்து 11 என்று குறித்திருக்கும் குடுவையில் நீர் இருக்கும். இக் குடுவை 13, 14 எனக் குறிப்பிட்டிருக்கும் இரு குடுவைகளைக் கொண்ட காற்று இழுப்பியுடன் பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. CO_2 உடன் காற்றையும் சேர்த்து உபகரணம் முழுவதிலும் பரவிச்சென்று, பிறகு வெளியேறும் வகையில் காற்று இழுப்பி அமைந்திருக்கிறது. 12 எனக்

1 நுரைக்கற்களைக் கோதுமை மணிஅளவுக்குப் பொடி செய்து, தெவிட்டிய $CuSO_4$ கரைசலில் நனைத்து, சுமார் 150—180° செ. வெப்பநிலையில் உலர்த்தப்படுகிறது. காற்றுப்புகாத பாத்திரத்தில் இதை மூடிவைத்திருக்க வேண்டும்.

2 கடையில் வாங்கும் $CaCl_2$—ல் சுண்ணாம்பு கலந்திருக்கும் $(Ca(OH)_2$ சுண்ணாம்பு CO_2ஐ உறிஞ்சுமாகையால் நீக்கப்படவேண்டும். ஆகவே, குழாய்களில் $CaCl_2$ ஐக் நிரப்பிய பிறகு, CO_2ஐச் செலுத்து $Ca(OH)_2$ இருந்தால் $CaCO_3$ ஆக மாற்றவேண்டும். அதிகமான CO_2 ஐக் காற்றைச் செலுத்தி விலக்கவேண்டும். வேறு பல உறிஞ்சிகளையும் பயன்படுத்தி நீராவியை உறிஞ்சலாம். P_2O_5 நீரற்ற மக்னீஸியம் பெர்குளோரேட்டு $Mg(ClO_4)_2$ (அன்ஹைட்ரோன்) அல்லது அதன் நீரேற்றப்பட்டவகை $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (டிஹைட்ரைட்) என்பன இதற்குப் பயன்படுபவை.

குறிக்கப்படும் திருகு இடுக்கியைக் கொண்டு காற்று உறிஞ்சப்படும் வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தலாம். தாங்கியுடன் படுக்கை வசத்தில் பொருந்தப்பட்டுள்ள கம்பியில், குழாய்கள் எல்லாம் தொங்கவிடப்பட்டிருக்கின்றன.

சோதனை தொடங்குவதற்கு முன்னல் கருவி காற்றுப் புகாத நிலையிலிருக்கிறதா என அறிந்துகொள்ளவேண்டும். 4 எனக் குறிக்கும் குழாயை மூடிவிட்டு, 12 என்னும் இடுக்கியை மெது வாகத் திறந்தால், 11 எனக் குறிக்கும் கழுவு சீசாவழியாக 2–3 குமிழிகள் உண்டாகும். கருவி, காற்றுப் புகாதவாறு இருந்தால் ஓரிரு விநாடிகளில் இது நின்றுவிடும்.

வழிமுறை: மேற்கூறியபடி உபகரணத்தைத் தயார் செய்த பிறகு, சுமார் 1கி. $CaCO_3$ ஐ நிறுத்தெடுத்து 1என்று குறிப்பிட்ட குடுவைக்கு மாற்றவும். கண்ணாடிக் குழாய் அமுங்கி இருக்கும் வரை நீரைவிட்டுக் குடுவையை உபகரணத்துடன் பொருத்தவும்.

8,9 ஆகிய குழாய்களின் வாய்களை மூடி, உபகரணத்திலிருந்து பிரித்துத் தனியே எடுத்துவிடவும். 7 என்னும் குழாயை 10 என்னும் குழாயுடன் நேரிடையாகப் பொருத்திக் காற்று இழுப்பியின் வழியாக உபகரணம் முழுவதும் செல்லும்படியாகக் காற்றை இழுக்கவும். 4 என்னும் குழாய் வழியாக வரும் காற்றிலுள்ள CO_2 விலக்கப்பட்டிருக்கும். உபகரணத்திலுள்ள CO_2 முழுவதும் விலக்குவதற்கு இப்படிச் செய்யப்படுகிறது. சுமார் 15-20 நிமிடங்கள் வரை இதை மிக மெதுவாகச் செய்யவேண்டும்[1]. இந்த நேரத்தில் 8,9 ஆகிய உறிஞ்சு குழாய்களின் சரியான எடையை வேதியியல் தராசில் காணவும். எடை காண்பதற்கு முன்னல், 4 குழாய்களை நன்கு துடைத்துவிட்டுத் திருகிகளைத் திறந்து வைத்துப் பிறகு மூடிவிடவும். வேண்டிய அளவுக்கு காற்றை உபகரணத்தின் வழியாகச் செலுத்திய பிறகு 8,9 ஆகிய குழாய்களை மீண்டும் அவற்றின் இடத்தில் பொருத்திவிடவும். சோடாச் சுண்ணாம்பு உள்ள ஒவ்வொரு குழாயும் குடுவையின் பக்கமாக இருக்கவேண்டும். குழாய்களின் திருகுகளைத் திறந்து வைப்பதற்கு மறத்தல் கூடாது.

4 எனக் குறிப்பிட்ட கால்ஸியம் குளோரைடு குழாயை 2 எனக் குறித்த புனலிலிருந்து எடுத்துவிட்டு, சுமார் 50 மி.லி. (1:1) நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைப் புனல் வழியாக ஊற்றவும்.

1 11ஆவது கழுவு குடுவை வழியாகச் சுமார் 3–4 குமிழிகள் விநாடிக்கு வரவேண்டும்

4 என்னும் குழாயை மீண்டும் புனலில் வைத்துவிட்டு, புனலிலிருந்து மிகச் சீராக அமிலத்தைக் குடுவையில் விடவும். CO_2 உடனே வெளிக்கிளம்பும் HCl ஊற்றுவதைச் சீராக்கி, 3–4 வாயுக் குமிழிகள் ஒரு வினாடிக்கு 5,11 ஆகிய குடுவைகளில் வெளிக் கிளம்பும்படி அமைக்கவும். இல்லையானால் CO_2 வெளியில் செல்ல வாய்ப்பு உண்டாகும்.

அமிலம் முழுவதையும் சேர்த்த பிறகு, CO_2 வாயு வரும் வேகமும் குறைந்த பிறகு 3 ஆவது ஆவிச் சுருக்கியினுள் நீரைத் திறந்துவிட்டுக் குடுவையைச் சீராகச் சூடுகாட்டவும். உறிஞ்சிகளில் வாயு வெளியேறும்பொழுது ஏற்படும் குமிழிகளின் வேகத்துக்குப் பொருத்தமாகச் சூடுசெய்யவும், குடுவையில் உள்ள திரவத்தைக் கொதிநிலைக்குக் கொண்டு வரவும். CO_2 இல்லாத காற்றை, கரைசல் வழியாக 2–3 வினாடிக்குக் குமிழிகள் வரும்படி இழுக்கவும். இதைச் சுமார் 20 நிமிடங்கள் காற்று இழுப்பி வழியாக இழுக்கவும். பிறகு உறிஞ்சி குழாய்களான 8,9 இரண்டையும் எடை போடவும். இங்கும் முதல் தடவை எடை போடும் பொழுது செய்வதைப் போலவே சுமார் 20 நிமிடங்கள் தராசுக்குப் பக்கத்தில் வைத்திருக்கவேண்டும்.[1]

சரியான முறையில் செயல் படுத்தப்பட்டால் இரண்டாவது குழாய் அனேகமாக எடை மாற்றம் சிறிதுமில்லாமலிருக்கும்.

கணக்கிடல்: இரண்டு குழாய்களில் கண்ட எடை ஏற்றத்தை ஒன்று சேர்த்தால் CO_2 வாயு எவ்வளவு வெளியாகிறது என்பது தெரிகிறது. மாதிரியின் எடையில் இஃது எத்தனைச் சதவீதம் எனக் கணக்கிடவும். வேதிச் சுத்தமான $CaCO_3$ஐப் பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக் கொள்வதாகக் கொண்டு வாய்பாட்டிலிருந்து கணக்கிட்ட சதவீதத்திற்கும் இங்குக் கண்ட சதவீதத்திற்கும் ஒப்பிட்டுப் பார்த்து, சதவீதப் பிழையைக் கணக்கிடவும்.

45. மக்னீஸியம் சல்பேட்டிலிருந்து, மக்னீஷியத்தை அளவிடுவதற்கு, அளவறிதல் (Determination of Magnesium in Magnesium Sulphate)

அளவறிய பகுப்பாய்வில் மக்னீஸியத்தை அளவிடுவதற்கு, மக்னீஸியம் அமோனியம் இரட்டை ஃபாஸ்பேட்டாக ($MgNH_4PO_4 6H_2O$) அல்லது ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் அணைவு சேர்மமாக ($(MgC_9H_6NO)_2\ 2H_2O$ வாக) வீழ்படிவு செய்வது வழக்கம். இவ்விரண்டில் முதலாவது முறையைப் பார்ப்போம். இம் முறையில்

1 CO_2 வாயுவை உறிஞ்சும்பொழுது, குழாய்கள் மிக அதிகமாகச் சூடேறுகின்றன.

Mg^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்யும் PO_4^{--} அயனிகள் Na_2HPO_4 ஆகவும், NH_4^+ அயனிகள் NH_4OH மூலமாகவும் சேர்க்கப்படுகின்றன. வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்:

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow$$
$$MgNH_4PO_4 \downarrow + Na_2SO_4 + H_2O$$

எரிக்கும்பொழுது, வீழ்படிவு, அமோனியாவையும் நீரையும் இழந்து, மக்னீஷியம் பைரோஃபாஸ்பேட்டாக நிறுத்தெடுக்கக் கூடியதாக மாறுகிறது.

$$2MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH \uparrow {}_3 + H_2O \uparrow$$

நீரில் அமோனியா அரைகுறையாகப் பிரிந்து நிற்பது நமக்குத் தெரியும்.

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

அதன் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு மிகக் குறைவு, அதாவது,

$$K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{\cdot}79 \times 10^{-5} \qquad \ldots(1)$$

இருப்பினும். அமோனியாவிலிருந்து கிடைக்கும் OH^- அயனி அடர்வின் மதிப்பு, மக்னீஷியம் ஹைட்ராக்சைடின் அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கம். அச் சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை விட அதிகமாகுமளவுக்கு அமைந்திருக்கிறது. (25°C-ல் SP Mg $(OH)_2 = 5 \times 10^{12-}$). ஆகவே, நமக்குத் தேவையான $MgNH_4PO_4$ உளன் $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவாகுமாதலால் நம்முடைய முடிவு பிழைபட்டுவிடும். இதைத் தவிர்க்க, வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது NH_4Cl சேர்க்கப்படுகிறது. இவ் வுப்பு, அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் ஒரு பொது அயனியைக் கொண்டிருப்பதால் அதன் பிரிகையைப் பெரிதும் தடைப்படுத்துகிறது. 1ஆவது சமன்பாட்டின்படி, *K*-ன் மதிப்பு மாறிலியாதலால். அமோனியம் குளோரைடு சேர்ப்பதால் அமோனிய அயனியின் அடர்வு கரைசலில் உயர்வதால், சமன்பாட்டின் தொகுதி மதிப்பு உயரும். அதனால். பகுதி மதிப்பும் உயரவேண்டும். அதாவது பிரிகை புரியாத NH_4OH மூலக் கூறுகளின் அடர்வு உயரவேண்டும். வேறுவிதமாகச் சொன்னால், உப்பிலுள்ள அமோனிய அயனிகள் அமோனியா கரைசலிலுள்ள OH^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து விடுகின்றன. ஆகவே கரைசலின் OH^- அயனி அடர்வு மிகமிகக் குறைகிறது. இதன் விளைவாக மக்னீஷியம் மற்றும் OH^- அயனி அடர்வுகளின் பெருக்குத்தொகை $[Mg^{++}]\ [OH^-]^2$, மக்னீஷியம் ஹைட்ராக்சைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிடக் குறைவா

யிருக்கிறது. ஆகையால், $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவடைவதில்லை. இருந்தபோதிலும், NH_4Clஐ மிகமிக அதிகமாகவும் சேர்க்கக் கூடாது. ஏனெனில், அது $Mg(NH_4)_4$ $(PO_4)_2$ என்ற இரட்டை உப்பு உண்டாவதற்கு வழிவகுத்துவிடும். இது தேவையற்றதாகும். ஏனெனில் அதிலிருந்து P_2O_5 மற்றும் $Mg_2P_2O_7$ ஆகியவை எரிக்கும்பொழுது உண்டாகும்.[1]

நல்ல படிகவடிவுள்ள $MgNH_4PO_4$ வீழ்படிவுகளை அடைவதற்கு, NO_2HPO_4 மற்றும் NH_4Cl ஆகிய இரு உப்புகளையும் கொண்ட ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலில் சீராக அமோனியாக் கரைசலைச் சேர்க்கவேண்டும். முதலில் HCl நடுநிலையாக்கப்பட்டு, பிறகு $MgNH_4PO_4$ வீழ்படிவடையும். பற்பல ஆசிரியர்கள் பற்பல வெப்பநிலையில் இச் சோதனையை நிகழ்த்தவேண்டுமெனக் கூறுகிறார்கள். கீழே கொடுக்கப்படும் முறை, N. A. Tananayev அவர்களுடையது. இங்குச் சுமார் 40 முதல் 45° செ. வெப்பநிலையில் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது. $MgNH_4PO_4$ வீழ்படிவு நீரில் சற்று அதிகமாகவே கரையும், கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து,

$$[Mg^{++}]\,[NH_4^+]\,PO_4^{---}] = 2{\cdot}5\times10^{-13}$$

கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது,

$$[Mg^{++}] = [NH^+] = [PO_4^{---}] = \sqrt[3]{2{\cdot}5+10^{-13}} = 6{\cdot}3\times10^{-5}M$$

ஆகையால், ஒரு லிட்டர் கரைசலில் $6{\cdot}3\times10^{-5}\times137 =$ 0·0086கி. $MgNH_4PO_4$, அயனி வடிவில் இருப்பது தெரிகிறது.

உண்மையில் சற்று அதிகமாகவுள்ள இந்தக் கரைதிறன் $MgNH_4PO_4$, உப்பு அதிகமாக நீராற் பகுக்கப்படுவதால் மேலும் அதிகமாகிறது. இங்கு நீரில் மேலும் கரையும் அமில உப்பு உண்டாகிறது.

$$MgNH_4PO_4 + H_2O \rightleftharpoons MgHPO_4 + NH_4OH$$

எந்த அளவுக்கு $MgNH_4PO_4$ நீராற்பகுக்கப்படுகிறது என்பதைக் கீழ்க்கண்ட கணக்கீடு காட்டுகிறது. ஃபாஸ்பாரிக் அமிலம் மூன்று மட்டங்களில் பிரிகிறது. அவற்றின் பிரிகை மாறிலிகளாவன:

1 எரிக்கும்பொழுது, $Mg(NH_4)_2$ $(PO_4)_2$, முதலில் மக்னீஸியம் மெட்டாஃபாஸ்பேட் கொடுக்கும.

$$Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 \rightarrow Mg\,(PO_3)_2 + 4NH_3\uparrow + 2H_2O\uparrow$$

மேலும் சுடும் பொழுது, மெட்டாஃபாஸ்பேட்டு சிதைந்து, மக்னீஸியம் பைரோபாஸ்பேட்டு மற்றும் பாஸ்பாரிக் அன்ஹைட்ரைட் ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது.

$$2Mg(PO_3)_2 = Mg_2P_2O_7 + P_2O_5$$

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{\cdot}5 \times 10^{-3};$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{\cdot}2 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]} = 2{\cdot}2 \times 10^{-13}$$

கரைசலின் pH = 7 எனக்கொள்வோம், அதாவது, [H+ = 10^{-7}கி. அயனி/லிட்டர் ஆகும். K_3-ன் மதிப்பிலிருந்து

$$\frac{[PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]} = \frac{K_3}{[H^+]} = \frac{2{\cdot}2 \times 10^{-13}}{10^{-7}} = 2{\cdot}2 \times 10^{-6}$$

இம் முடிவைப்பார்க்கும் பொழுது, நடுநிலையிலுள்ள ஊடகத்திலும்கூட, PO_4^{---} அயனியின் அடர்வு HPO_4^{--} அயனியின் அடர்வைப்போல் 0.000002 பங்குதான் உள்ளது என்பது தெரிகிறது. K_2-ன் மதிப்பிலிருந்து பார்க்கும்பொழுது, ஏறத்தாழ உருவான HPO_4^{--} அயனிகளின் பாதி பாகம் $H_2PO_4^{-}$ அயனிகளாக மாறுகின்றன. எனத் தெரிகிறது.

$$HPO_4^{--} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4 + OH^-$$ (இரண்டாவது நீராற்பகுபடும் நிலை)

pH அளவு 12 ஆக இருக்கும்பொழுது கணக்கிட்டால் HPO_4^{--} அயனிகளின் அடர்வு PO_4^{---} அயனிகளின் அடர்வைவிட ஐந்து பங்குதான் உள்ளது எனத் தெரிகிறது.. pH = 7 ஆக உள்ள போது அதன் மதிப்பு 500,000 ஆகும்.

நடுநிலைக் கரைசலிலும்கூட அனேகமாக $MgNH_4PO_4$ முழுவதும், $MgHPO_4$ ஆகவும், $Mg(H_2PO_4)_2$ ஆகவும் நீராற் பகுக்கப்படுவதாக இக் கணக்கீடுமூலம் தெரிகிறது. ஆகவே கரைதிறன் மிகவும் அதிகரித்து விடுமெனத் தெரிகிறது. இருப்பினும் கரைசலின் pH அளவை அதிகப்படுத்தினுல் நீராற் பகுத்தலின் அளவு மிகமிகக் குறைவாகிவிடுவதையும் இக் கணக்கீடு காட்டுகிறது. ஆகவே, வீழ்படிவாதல் முடிந்தவுடன், அமோனியா கரைசலைச் சற்று அதிகமாகச் சேர்க்கவேண்டும். இது வீழ்படிவுடன் OH^- அயனிகள் மட்டுமன்றி NH_4^+ அயனிகளையும் பொதுவாகக் கொண்டு செயல்படுகிறது. நீராற் பகுத்தலைக் குறைப்பதற்காகவும், நீரில் வீழ்படிவின் கரைதிறனைக் குறைப்பதற்காகவும், $MgNH_4PO_4$ வீழ்படிவை, நீராற்கழுவாமல், நீர்த்த NH_4OH கரைசலால் கழுவவேண்டும்.

$MgNH_4PO_4$ உப்பு மிகத் தெவிட்டிய நிலையை அடையக் கூடிய போக்கு உள்ளது என்பதையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். இக் காரணத்தால், வீழ்படிவு செய்து சுமார் 2–3 மணி நேரம் வரை, வடிகட்டுதலில் இறங்கக்கூடாது.

$MgNH_4PO_4$ வீழ்படிவுகளை எரிப்பதிலும் சில சிக்கல்கள் உள்ளன. இஃது எளிதில் உருகக்கூடிய உப்பு என்பதுதான் இச் சிக்கல்களுக்குக் காரணம். உருகி, திரவநிலையிலிருக்கும் பொழுது, எரிந்து சாம்பலாகக் கரித்துகள்களைத் தன்னுள்ளடக்கி, அவை ஆக்ஸிஜனேற்றப்படாமல் தடுக்கப்படுகின்றன. இதைத் தடுப்பதற்கு, வடிதாளை முடிந்தவரை குறைந்த வெப்ப நிலையில் எரிக்கவேண்டும். Cl^- அயனியைச் சில்வர் குளோரைடாக அளவீடு செய்யும்பொழுது கையாண்ட முறைப்படியே இங்கும் வீழ்படிவை, வடிதாளிலிருந்து, பிரித்து எடுத்துவிட்டுத் தனியாக எரிப்பது எளிதாகும். மாருக, முற்றிலும் எரியாத கரித்துகள் களின் காரணமாக, வீழ்படிவு கருநிறம் கொண்டிருந்தால், சில துளிகள் HNO_3 அமிலம் சேர்க்கவேண்டும். தேவைக்கு அதிகமான நைட்ரிக் அமிலத்தை ஆவியாக்கிவிட்டு வீழ்படிவை எரிக்க வேண்டும். இவ்விரண்டையும் வெகு எச்சரிக்கையுடன் செய்ய வேண்டும். கவனக்குறைவாயிருந்தால் பெரும் இழப்பு நேரிடும்.

வழிமுறை: 0.7—0.9 கி. எடையளவு படிகவடிவுள்ள $MgSO_4$ $7H_2O$ ஐ, நிறுத்து, 200-300 மி லி. குவளையிலிட்டு, 50-60மி. லி. நீரில் கரைக்கவும். 5மி. லி. 2NHCl விட்டு அமிலத்துவமாக்கி. 15-20மி. லி. வடிகட்டிய, 7% NO_2HPO_4 கரைசலையும், 10மி. லி. 2N NH_4Cl கரைசலையும் சேர்க்கவும்[1]. கரைசலைச் சுமார் 40–45° செ. கி. வெப்பநிலைக்குச் சூடு செய்யவும். 2.5% அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலைச் சொட்டுச் சொட்டாகவும் சற்று வேகமாகவும் சேர்க்கவும்[2]. சேர்க்கும்பொழுது ஒரு கண்ணுடிக் குச்சிமூலம் கரைசலைக் கிண்டிவிட்டுக் கொண்டே இருக்கவும். உருவாகும் வீழ்படிவு சற்றுத் தாமதித்துக் கரையுமானுல், அமோனியா சேர்ப்பதை நிமிடத்துக்கு 4–5 துளிகளாகத் தாமதிக்கவும். கரைசல் அமோனியா மணம்பெறும்வரை அமோனியாவைச் சேர்க்கவும். கண்ணுடிக் குச்சி குவளையின் அடியிலும், உட்புறங்களிலும் படாமல் கரைசலைக் கிண்டி விட்டுக் கொண்டே இருக்கவும் (எங்கெங்குக் கண்ணுடிக்குச்சி, குவளையில் படுகிறதோ அங்கெல்லாம் வீழ்படிவு ஒட்டிக்கொள்ளும்).

1 கரைசல்களைச் சேர்க்கும்பொழுது விழ்படிவு உண்டானுல் அதை HCl கொண்டு கரைத்துவிடவேண்டும்.

2 இதை ஒரு புயூரட் மூலமாக அல்லது ஒரு சொட்டுப் புனல் மூலமாக எளிய முறையில் செய்யலாம்.

கரைசல் நன்றாகக் குளிர்ந்தவுடன், நீராற் பகுப்பதைத் தடுப்பதற்கும், கரைதிறனைக் குறைப்பதற்கும், 25—30மி. லி. 10% அமோனியாக் கரைசலைச் சேர்த்துச் சுமார் 2—3 மணிநேரம் விட்டு வைக்கவும். பிறகு 9,,செ. மீ. நடுத்தர வடிதாள் வழியாக வடிகட்டவும். வீழ்படிவுடனுள்ள திரவம் முழுவதும் இறுத்தெடுக்கும் முறையால் கொட்டிய பிறகு, வீழ்படிவை மூன்றுதரம் இறுத்தெடுக்கும் முறையால் கழுவவும். நுனியில் ரப்பர் சுற்றிய கண்ணாடிக் குச்சியினுதவியால் குவளையில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் வீழ்படிவை ஒன்று சேர்த்து, வடிதாளில் வீழ்படிவு முழுவதையும் மாற்றவும். தண்ணீரைவிடக் குறைவாகக் கரைதிறனுள்ள அமோனியக் கரைசலைக் கொண்டு பிறகு கழுவவும். வடிநீரில் சிறிது HNO_3[1] ஐக் கலந்து, $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்த்தால் கலங்கல் உண்டாகாமல் இருக்கும்வரை கழுவிக்கொண்டேயிருக்கவும். (Cl^-அயனி முழுவதும் நீக்கப்பட்டு விட்டால், மற்ற மாசுப்பொருள்களும், குறிப்பாக Na_2HPO_4 போன்றவையும் நீக்கப்பட்டு விட்டன எனக் கொள்ளலாம்).

கழுவி முடிந்தவுடன், வடிதாளுடன் 4 மி. லி. 33% NH_4NO_3 மற்றும் 1மி. லி. 1% NH_4OH கலவையைச் சேர்த்தால், பிறகு சாம்பலாக்குவது எளிது. திரவம் முழுவதும் வடிந்தவுடன், வடிதாளைப் புனலில் வைத்து, அதை ஓர் உலர்த்தியினுள் வைத்துச் சுமார் 100° செ. வெப்பநிலையில் உலர்த்தவும். Cl^-அயனிகளை அளவீடு செய்யும்பொழுது கையாண்ட முறைப்படியே இங்கும் வீழ்படிவிலிருந்து வடிதாளைத் தனியே பிரித்தெடுத்துச் சுட்டுச் சாம்பலாக்கவும். முடிந்தவரை குறைந்த வெப்ப நிலையிலேயே எரிக்கப்படவேண்டுமென்பதை நினைவிலிருத்த வேண்டும். இல்லையெனில் வீழ்படிவு உருகி, கரிமுழுவதும் எரிந்து சாம்பலாவதற்கு வழி இல்லாமல் செய்துவிடும்.

வடிதாள் முழுவதும் சாம்பலானவுடன், தனியாக எடுத்து வைத்திருக்கும் வீழ்படிவையும் மூசையிலிட்டு எரிக்கத் தொடங்கவும். முன்னே கூறியபடி, அமோனியா, நீராவி முதலியவற்றை வெளிவிட்டு, $Mg_2P_2O_7$ ஆக வீழ்படிவு மாறும். வீழ்படிவு இழப்பைத் தடுப்பதற்கு இவ் வாயுக்கள் மிகச் சீராக வெளியேற்றப்படவேண்டும். ஆகவே, முதலில் மூசையை மிகவும் எச்சரிக்கையுடன் சூடுகாட்டவேண்டும். அமோனிய வாயு வெளியாவது நின்றவுடன் சூடுகாட்டுவதை அதிகப்படுத்தவும். சுமார் அரை மணி நேரம் முழுச்சுடரில் சுட்ட பிறகு, மூசையை

1 அமிலத்தன்மையாக்காதவரை, AgCl வீழ்படிவு, அமோனியக் கரைசலில் வீழ்படிவாகாது. ஏனெனில், AgCl வீழ்படிவு அமோனியாவில் கரைந்துவிடும்.

ஒரு மூட்ட வெப்ப உலைக்கு மாற்றி எடை மாறிலி வரும்வரை சுடவும்.

குறிப்பு : 31ஆவது பிரிவில் சொல்லியபடி, வீழ்படிவை வடிதாளிலிருந்து பிரிக்காமலும் எரிக்கலாம். அப்படியானல், வீழ்படிவு கருநிறம் பொருந்தியிருந்தால், மூசையில் சில துளிகள் அடர் HNO_3 சேர்க்கவேண்டும். உபரியான அமிலத்தைக் கொதிநீர்த் தொட்டியின்மேல் வைத்து ஆவியாக்கவேண்டும் (வலையின் மேல் வைத்து நேரிடையாகச் சூடேற்றினல் வீழ்படிவில் ஒரு பகுதியை இழக்க நேரிடும்). வீழ்படிவு முற்றிலும் உலர்ந்தவுடன் எரிக்கவும். மூசையைச் சுடருக்குமேல் சற்றுத் தள்ளிப் பிடித்துக் கொண்டு மிக எச்சரிக்கையுடன் எரிக்கவும். சீராக வெப்பநிலையை உயர்த்தவும், இல்லையெனில், வினையில் உண்டாகும் NO_2 வாயுவுடன் வீழ்படிவுத் துகள்களும் சென்றுவிடும். வீழ்படிவை, வடிதாளிலிருந்து வேறுபடுத்தி எரிக்கும் பொழுதும் இம் முறையைக் கையாளலாம். ஆனல், வீழ்படிவு மிகவும் கருப்பாக இருக்கும் (வீழ்படிவு சற்றுக் கருப்பாக இருப்பின் அதைப்பற்றிக் கவலைப் படவேண்டாம். ஏனெனில், அது முடிவைப் பாதிப்பதில்லை).

கணக்கிடல்; தொடர்விகிதசமம் முறை கையாளப்படுகிறது.

$$Mg_2P_2O_7 - 2Mg$$
$$a - x$$

$$x = a \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} = a \times 0.2183 \text{ கி. } Mg$$

இங்கு a என்பது $Mg_2P_2O_7$-ன் எடையாகும்.

மாதிரியிலுள்ள மக்னீஷியத்தின் சதவீதத்தை, நிறுத்து எடுத்த வகையிலிருந்து கணக்கிடவும். வேதிச் சுத்தமான $MgSO_4$ஐ, பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்டிருப்பின், முடிவின் திட்டத்தை, $MgSO_4 . 7H_2O$-ன் வாய்பாட்டுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கலாம். இல்லாவிடில் மீண்டுமொருமுறை அளவீடு செய்யவும்.

40 சோடியம் ஃபாஸ்பேட்டில் உள்ள ஃபாஸ்பேட்டை அளவிடல் (Determination of Phosphate in Sodium Phosphate)

ஃபாஸ்பாரிக் அமிலத்தின் நீரிற் கரையும் ஃபாஸ்பேட்டு ($Na_2HPO_4 . 12H_2O$) உப்புகளை அளவிடுவதற்கு, முன்பிரிவில் விவரித்த முறையைக் கையாளலாம் ஒரே ஒரு மாறுபாடு என்னவெனில், இங்கு வீழ்படிவாக்கி சோடியம் ஃபாஸ்பேட்டு

அன்று. அதற்குப் பதிலாக $MgCl$உம், NH_4Clஉம், HCl_2Mஉம் கலந்த கலவைபயன்படுகிறது. இதற்குப் பெயர் 'மக்னீஷியா கலவை.[1]

வழிமுறை: சுமார் 0·8கி. Na_2HPO_4 $12H_2O$ஐ நிறுத் தெடுக்கவும். 50·68 மி.லி. நீரிற் கரைத்து, 5மி.லி 2N NH_4Cl கரைசலையும் 15மி.லி. மக்னீஷிய கலவையையும் சேர்க்கவும். பிறகு அமோனியாவைச் சேர்த்து $MgNH_4PO_4$ஐ வீழ்படிவு செய்யவும். இதையும் மேலும் செய்யப் போகும் எல்லா வேலைகளையும், முன்னர் மக்னீஷியத்தை வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது செய்ததைப் போன்றே செய்யவும். (45ஆவது பிரிவு). ஒரே ஒரு வேறுபாடு. $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவாகாமல் தடுப்பதற்கு, வீழ்படிவாக்கலின் முடிவில் 10% அமோனியக் கரைசலைச் சிறு அளவில் சீராகக் கரைசலைக் கிண்டி விட்டுக் கொண்டே சேர்க்கவும். ஒரே தடவையில் அவ்வளவு அமோனியாவையும் கொட்டிவிடக் கூடாது.

கணக்கிடல்: பாஸ்பேட்டு அளவைப் பொதுவாக P_2O_5-ன் சதவீதமாகக் குறிப்பது வழக்கம். ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை $Mg_3P_2O_7$ (222·6கி.), ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை P_2O_5 (141·9கி,) உடன் சமம் எனத் தெரியும். இதிலிருந்து, P_2O_5-ன் எடையை $Mg_2P_2O_7$ வீழ்படிவின் எடையிலிருந்து கணக்கிட்டு. கிடைத்த முடிவை, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$-ன் சதவீதமாகச் சொல்லவும், இவ்வுப்புக், காற்றில் பூத்துவிடுவதால், மீண்டும் அளவிடல் செய்து, முடிவை உறுதிப்படுத்தவும்.

47. கால்ஷியம், மக்னீஷியம் ஆகிய இரண்டும் ஒன்றாக இருக்கும்பொழுது அவற்றை அளவிடல் (Determination of Calcium and Magnesium Where Present Together)

Mg^{++} அயனியை அமோனியாக் கரைசலில் $MgNH_4PO_4$ ஆக வீழ்படிவு செய்து அளவிடுவது வழக்கம், இச் சூழ்நிலைகளில் Ca^{++} அயனிகளும் நீரிற் கரையாத $Ca_3(PO_4)_2$ வீழ்படிவாகப் படியும், ஆகவே, Ca^{++}, Mg^{++} ஆகிய இரு அயனிகளும் ஒன்றாக இருந்தால், முதலில் Ca^{++} அயனியை ஆக்ஸலேட்டாக வீழ்படிவு செய்து விட்ட பிறகு Mg^{++} அயனியை அளவிட வேண்டும். இவ்விரு அயனிகளும் இயற்கையில் கிடைக்கும் பல தாதுக்களிலும் தொழிற்சாலைப் பொருள்களிலும் சேர்ந்தே இடம் பெறுகின்றன.

1 மக்னீஷியா கலவை செய்வதற்கு, 55கி, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$வையும் 150கி. NH_4Clஐயும் நீரிற் கரைத்து, மொத்தபருமனை 1லிட்டர் ஆக்கவும். சிறிது HClஐச்சேர்த்து அமிலத்துவமுள்ளதாக்கவும்.

Ca^{++} அயனியை Mg^{++} அயனிகளிடமிருந்து பிரிப்பதற்கு $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசலைச் சற்று மிகுதியாகச் சேர்க்கவும் இது Ca^{++} அயனிகளை முழுமையாக வீழ்படிவு செய்யும், Mg^{++} அயனிகள் அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாகி நீரிற் கரைந்து நிற்கும்.

உண்மையில் கணிசமான அளவு மக்னீஷியம், வீழ்படிவுடன் சேர்ந்து சகவீழ்படிவாகவும், பின் வீழ்படிவாகவும் பிரிந்து விடுகிறது. (27ஆவது பிரிவு), ஆகவே, அளவீட்டில் காணும் மக்னீஷியத்தின் அளவு குறையும் Ca^{++} அயனியின் அளவு உயரும். Ca^{++} அயனியை CaC_2O_4 ஆக வீழ்படிவு செய்துவிடின் இப் பிழை நீங்கும். இதே காரணத்திற்காக, முதலில் Ca^{++} அயனிகளை மிக நீர்த்த கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவு செய்ய வேண்டும். வீழ்படிவை வடிகட்டி எடுத்த பிறகு, வடிநீரில் Mg^{++} அயனிகள் முழுவதும் தங்கியிருக்கின்றன. மிகவும் நீர்த்த நிலையிலுள்ள அக் கரைசலிலிருந்து Mg^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வது கடினம். மேலும் Ca^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது மிக அதிகமான அளவு அமோனிய உப்புகள் சேர்க்கப்பட்டிருக்கின்றன. அளவுக்கு மீறிய அமோனிய-உப்புகள் கரைசலில் இருப்பதால், $MgNH_4PO_4$ வீழ்படிவாகாமல், $Mg(NH_4)_4$ $(PO)_2$ என்ற சேர்மம் வீழ்படிவாகி (45ஆவது பிரிவு) முடிவைப் பிழைபடுத்திவிடும். கரைசலைக் கொதிக்கவிட்டு ஆவியாக்கியும், எஞ்சி நிற்கும் திடப்பொருளைச் சுட்டும் அல்லது (இவ்வழி எளிதானது) $MgNH_4PO_4$ஐ மீண்டும் வீழ்படிவாக்கியும், இவ் வழியில் உண்டாகும் பிழையைப் போக்கலாம்.

வழிமுறை Ca^{++} அயனிகளை அளவிடல்: பகுப்பாய்வு செய்யும் கரைசல் சுமார் 0·1 கி. Ca^{++} அயனிகளையும், 0·07 கி. Mg^{++} அயனிகளையும் உடையனவாயிருக்க வேண்டும். இத்துடன் சுமார் 5 மி.லி. நீர்த்த (1:1) HCl கரைசலையும், 50 மி.லி. 0·5 $N(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசலையும் சேர்க்கவும். பின்னர், தண்ணீரைச் சேர்த்துக் கரைசலின் பருமன் 200 மி.லி. வருமாறு பார்க்கவும். சுமார், 3–5 துளி மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிலைகாட்டியைச் சேர்த்துச் சுமார் 70–80° வெப்ப நிலைக்குச் சூடுகாட்டி, வினாடிக்கு 1–2 சொட்டுகள் வீதம் 2·5% அமோனியா கரைசலை, சிவப்புநிறம் மாறும் வரை சீராக விடவும். முழுநேரமும் கரைசலைக் கிண்டிவிட்டு, Ca^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்யவும்.

திரவத்தைச் சுமார் $1\frac{1}{2}$ மணி நேரம் விட்டுவைத்திருந்து சற்று அடர்த்தியுள்ள வடிதாளின் வழியாக வடிகட்டவும். தடவைக்குச்

சுமார் 20–25 மி.லி. கரைசலைப் பயன்படுத்தி[1], இறுத்து எடுத்தல் வழியாக 2–3 தடவை வீழ்படிவைக் கழுவவும். இதுவரை வீழ்படிவை வடிதாளுக்கு வரவிடக்கூடாது. வடிநீரையும், கழுவு நீரையும் எச்சரிக்கையுடன் குடுவையில் சேர்த்துவைக்கவும்.

கழுவியெடுத்த வீழ்படிவைக் கீழ்க்கண்டபடி HCl-ல் கரைக்கவும். வீழ்படிவைக் கொண்ட குவளையை, வடிதாளைக் கொண்ட புனலின் தண்டிற்கடியில் வைத்துச் சூடான நீர்த்த HCl (10% ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் அதைப்போன்ற அளவு நீர் சேர்த்தது) அமிலத்தைப் புனலில் விடவும். அமிலம் கீழிறங்கியவுடன் வடிதாளை 3-4 முறை வென்னீரால் கழுவி[2], பிறகு சுமார் 20 மி.லி. $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசலை, அமிலக் கரைசலுடன் சேர்க்கவும். வீழ்படிவு உண்டானால், HCl-ல் அதைக் கரைக்கவும். கரைசலைச் சுமார் 100 மி.லி. வரை நீரால் பெருக்கி. சூடு செய்து, முன்பு செய்ததைப் போலவே Ca^{++} அயனிகளை மீண்டும் வீழ்படிவு செய்யவும்.

வீழ்படிவாக்கல் முற்றுப் பெறுவதற்காக, வீழ்படிவைச் சுமார் 1½–2 மணிநேரம் தனித்து விட்டுவைக்கவும். இதற்குமேல் அதிக நேரம் விட்டுவைக்கக் கூடாது. அப்படி வைத்தால் கணிசமான அளவு Mg^{++} சகவீழ்படிவாகி விடக்கூடும். 43ஆவது பிரிவில் விவரித்தபடி வடிகட்டுதலும் மற்ற காரியங்களையும் செய்யவேண்டும்.

Mg^{++} அயனிகளை அளவிடல்: இருமுறை Ca^{++} அயனிகளை வீழ்படிவாக்கியதில் கிடைத்த வடிநீரையும் கழுவு நீரையும் ஒன்றாகச் சேர்க்கவும். சுமார், 100–120மி. லி. அளவுக்குச் சுண்டக் காய்ச்சவும். 26ஆவது படத்தில் காட்டியபடி கொதிநீர்த் தொட்டியின்மேல் வைத்துச் சுண்டவைக்க வேண்டுமே ஒழிய, எக்காரணத்தைக் கொண்டும் கம்பி வலையின்மேல் வைத்துச் சூடேற்றக் கூடாது. அப்படிச் செய்தால் பெருமளவுக்குத் திரவத் துளிகள் வெளியே தெறித்து, வீழ்படிவில் இழப்பு ஏற்பட்டுவிடும். 2–3 துளிகள் மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிறங்காட்டியைச் சேர்த்து, நிறம் மஞ்சளிலிருந்து சிவப்பாக மாறும்வரை HCl ஐ விட்டுக் கரைசலை அமிலத்துவமுள்ளதாக்கவும். 45ஆவது பிரிவில் விவரித்தபடி Mg^{++} அயனிகளை $MgNH_4PO_4$ ஐ இந்தக் கரைசலிலிருந்து, வீழ்படிவாக்கவும். சுமார், 2–4 மணிநேரம் தனித்துவிட்டு வைத்திருந்து, வீழ்படிவுடன் உள்ள திரவத்தை இறுத்து எடுத்து வடி

1 0·5 $N(NH_4)_2C_2O_4$ உடன் 5-6 பங்கு நீரைவிட்டுத் தயார் செய்யலாம்.

2 Ca^{++} அயனிகளைத் திரும்ப வீழ்படிவு செய்த பிறகு அதே வடிதாளை மீண்டும் பயன்படுத்தவேண்டுமெனின், முதலில் அடர்த்த அமோனியா கொண்ட தண்ணீரால் கழுவி, பிறகு சுத்தமான தண்ணீரால் இருமுறை கழுவவும்.

கட்டி, சுமார் 6–8 தடவைகள் 2·5 %NH_4OH கரைசலைக் கொண்டு கழுவி, வீழ்படிவு வடிதாளில் மாறுமல் பார்த்துக் கொள்ளவும். பிறகு, வீழ்படிவைக் கொண்ட குவளையை வடிபுனலுக்கு அடியில் வைத்து, (1·1) நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைக் கொண்டு வீழ்படிவைக் கரைக்கவும். வடித்தாளைச் சமமாக ஈரமாக்கும் வகையில் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கவும். வடிதாளிலும் குவளையிலுமுள்ள வீழ்படிவுகள் முற்றிலும் கரைந்தபிறகு, வடிதாளை 1%HCl ஐ விட்டுச் சுமார் 7–8 தடவைகள் கழுவி, வடிநீரை 100மி. லி. வரும்வரை நீரால் பெருக்கவும். 3–5மி. லி. Na_2HPO_4 கரைசலைச் சேர்த்து, முன்பு செய்ததைப்போலவே NH_4OH ஐச் சேர்த்து $MgNH_4PO_4$ ஐ வீழ்படிவாக்கவும். 45ஆவது பிரிவில் விவரித்தபடி சுமார் 2-4மணி நேரம் சென்றபிறகு, வீழ்படிவை வடிகட்டிக் கழுவி அளவிடலை முடிக்கவும்.

48. எஃகில் உள்ள நிக்கலை அளவிடல் (Determination of Nickel in steel)

நிக்கலை, அங்கக வினைப்பொருளான டைமீத்தைல் கிளை ஆக்சைமைக் கொண்டு வீழ்படிவாக்கலாமென முன்பே விவரித்துள்ளோம். நிக்கல் டைமீத்தைல் கிளைஆக்சைம் என்னும் உள் அணைவுச் சேர்மம் இவ் வினையில் உண்டாகிறது (டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸிமேட்) இவ் வினையின் வேதிச்சமன்பாடு 35ஆவது பிரிவில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

ஹைட்ரஜன் அயனிகள் கரைசலில் இருப்பின், டைமீத்தைல் கிளைஆக்சைமிலிருந்து பிரியும் நேர் அயனிகளுடன் சேர்ந்து, எதிர்வினை நடக்க துணைபுரியுமாகையால், வீழ்படிவு கரைந்து விடும். ஆகவே, கரைசலில் pH அளவைப் பொறுத்துத்தான் வீழ்படிவாக்கல் முற்றுப்பெறுவது நடக்கும். வலிவற்ற அமிலத்துவமுள்ள கரைசலிலும்கூட, வீழ்படிவாதல் அனேகமாக முற்றுப் பெறுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சுமார், pH = 5 ஆகவுள்ள அசிட்டேட்டு, தாங்கல் கலவை ($CH_3COOH + CH_3COONa$), பொறுத்தமானது pH≈9 கொடுக்கக்கூடிய அமோனியா தாங்கல் $NH_4OH + NH_4Cl$) கரைசலிலும், வீழ்படிவாக்கல் செய்யலாம். அடர் அமிலக் கரைசலிலும், அடர் அமோனியக் கரைசலிலும் வீழ்படிவு கரைந்துவிடும். இருமடி கிளைஆக்ஸிமேட் உருவாதலால் காரக் கரைசலில் கரைகிறது எனத் தோன்றுகிறது.

நிக்கல் டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸிமேட் சேர்மம், மிக முக்கியமான பகுப்பாய்வுப் பண்புகள் பொருந்திய ஒரு பொருளாகும்.

தண்ணீரில் அதன் கரைதிறன் மிகக் குறைவு ($SP = 2{\cdot}3 \times 10^{-25}$). Ni^{++} அயனியின் அடர்வு $= 4 \times 10^{-9}$ கி. அயனி/லிட்டர் ஆகும். மிகக் குறைவான இக்கரைதிறன், வீழ்படிவாக்கியை அதிகமாகச் சேர்க்கும்பொழுது மேலும் குறைகிறது. மேலும் வீழ்படிவு, வேதிச் சுத்தமானது என்னும் உண்மை மிகவும் பயனுள்ளதாம். கடைசியாக இவ்வினை ஒரு திட்டவட்டமான குறிப்புகளையுடையதாகும். நிக்கலைத் தவிர, Pt,Pd ஆகிய இரு உலோக அயனிகள் தான் டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸைமுடன் கரையாத வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கக்கூடிய அயனிகளாகும். ஆனால், இவ் வயனிகள் சாதாரண பண்பறி பகுப்பாய்வுகளில் தென்படுவதில்லை. மேற்கூறிய எல்லாக் காரணங்களாலும் டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸைம் Ni^{++}அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்கு எல்லா வகையிலும் பொருத்தமான வீழ்படிவாக்கி என்பது தெளிவாகிறது.

இரும்பு உள்ள கரைசல்களுக்கு, பகுப்பாய்வில் இவ்வினையைப் பயன்படுத்தினால், முதலில் இரும்பை, Fe^{+++} பெர்ரிக் அயனி நிலைக்கு மாற்றிக்கொள்ளவேண்டும். மாதிரிப் பொருள்களைச் சாதாரணமாக நீர்த்த அமிலங்களில் கரைக்கும்பொழுது உண்டாகும் Fe^{++} ஃபெர்ரஸ் அயனிகள் டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸைமுடன் நீரிற் கரையக்கூடிய சிவந்த வீழ்படிவைக் கொடுப்பதால், நிக்கல் டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸிமேட் அணைவு வீழ்படிவின் கரைதிறன் அதிகரிப்பதுதான் இதற்குக் காரணம். வீழ்படிவாதல் அமோனிய ஊடகத்தில் நடப்பதால், Fe^{+++} அயனிகள் $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவைக் கொடுக்குமாகையால், இவ்வயனிகளையும் முதலில் நீக்கவேண்டும். ஆகவே, வேண்டிய அளவுக்கு டார்ட்டாரிக் அல்லது சிட்ரிக் அமிலத்தைக் கலந்து, Fe^{+++} அயனிகளை மறைத்தல் வேண்டும். இப்படிச் செய்தால் காரப் பொருள்களுடன் வீழ்படிவு கொடுக்காத அணைவு Fe^{+++} அயனிகள் உண்டாகி விடுகின்றன.

டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸைமின் கரைதிறன் தண்ணீரில் மிகக் குறைவு. ஆகவே, ஆல்கஹால் அல்லது அமோனியாவில் கரைத்துப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. முதல் திரவத்தைப்பற்றிப் பார்க்கும்பொழுது, 50% அடர்வுக்கு மேல் ஆல்கஹாலில் வீழ்படிவு கணிசமான அளவு கரைந்துவிடும் என்பதை நினைவில் வைக்கவேண்டும். ஆகவே, பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்ட நீர்க்கரைசலின் பருமனைவிட, வீழ்படிவாக்கிக் கரைசலின் பருமன் குறைவாயிருக்கவேண்டும்.

அளவிடலை மிக வசதியாகச் செய்து முடிப்பதற்கு. கண்ணாடி வடிமுசையைப் பயன்படுத்திச் சுமார், 110—120° செ. வெப்ப

நிலையில் உலர்த்தி எடை மாறிலியைக் காணவேண்டும். இப்படிச் செய்தால், நிறுத்தெடுக்கப்படும் பொருள் $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$ என்னும் வாய்பாட்டைக் கொண்ட நிக்கல் டைமீத்தைல் கிளையாக்ஸைமேட் ஆகும். மாறாக, வடிதாளில் வீழ்படிவை வடிகட்டி, கழுவி மூசையில் வைத்து எரித்து, NiO ஆகவும் நிறுக்கலாம். இம் முறை வசதி குறைவானது. ஏனெனில், இங்கு மாற்றுக் காரணி மற்ற முறையிலுள்ளதைவிட, நான்கு மடங்கு பெரிதாகும். மேலும், வீழ்படிவை எரிக்கும்பொழுது, பதங்கமாதலினால், வீழ்படிவில் இழப்பு ஏற்படுவதற்கும் வாய்ப்பு உண்டு. இது, சுமார் 250° செ. வெப்பநிலையில் நடக்கும். இதைப் போக்குவதற்கு, நிக்கல் டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸிமேட் நன்கு ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டு விரைவில் எரிந்து சாம்பலாவதற்கு வசதியாக, நிறைய காற்றுப் புகுதற்கு வாய்ப்பு இருக்கவேண்டும்.

வழிமுறை: சுமார் 0·3.கி. நிக்கலுக்குமேல் போகாமல் உள்ள எஃகு மாதிரியைச் சரியானபடி நிறுத்து எடுக்கவும். எடுத்துக்காட்டாக, நிக்கலின் அளவு சுமார் 2–3% இருந்தால், மாதிரியின் எடை சுமார் 1 கிராம் இருக்கும். நிக்கலின் அளவு அதிகமானால், எஃகின் எடை குறையும். பெரிய அளவில் நிக்கலைக் கொண்ட மாதிரியை எடுத்துக் கொள்ளகூடாது. ஏனெனில், வீழ்படிவு உருவிற் பெருத்துவிடும். மாதிரியை 300–400மி.லி. அளவுள்ள குவளைக்கு மாற்றி, 25—30மி.லி நீர்த்த (1:1) ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்துச் (புகை வெளியேற்றுமிடம்) சுடுமணல் தட்டின்மேல் குவளையை வைத்து[1], அல்லது மின் வெப்பத் தகட்டின்மேல் குவளையை மூடிவைத்துச் சூடேற்றவும். ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுவது நிற்கும்வரை சூடேற்றவும். எச்சரிக்கையுடன் சுமார் 3—5மி லி. அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தைக் கலந்து, Fe^{++} அயனிகளையும் நிக்கல், அயர்ன் ஆகியவற்றின் கார்பைடுகளையும் ஆக்ஸிஜனேற்றவும். இதைச் செய்வதற்கு, குவளையைச் சுடுமண் தட்டு அல்லது மின்வெப்பத் தகட்டிலிருந்து எடுத்து. எச்சரிக்கையுடன் கண்ணாடி மூடியைச் சற்று விலக்கி விட்டு, குவளையின் உள்புறம் வழியாகச் சீராக நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கவும். சேர்த்த உடனேயே கரைசல் பழுப்பு நிறமாக மாறி, பெருமளவுக்குப் பழுப்பு நிறமுள்ள NO_2 வாயு வெளியேறும். நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து முடித்த பிறகு, நைட்ரஸ் ஆவிகள் வெளியேறுவது நிற்கும்வரை, குவளையைச் சூடு செய்யவும். கழுவு சீசாவின் கண்ணாடிக் குழாயின் வழியாக

1 சுடுமணத்தட்டு என்பது, உலோகத்தட்டில் மணலை வைத்து, வாயு அல்லது மின்னாற்றலால் சூடேற்றப்படுவது ஆகும். மணலின் கனத்தை மாற்றி அமைத்துச் சூடேறுவதைக் கூட்டிக் குறைக்கலாம்.

நீரைப் பீச்சி, கண்ணாடி மூடியினடியில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் திரவத் துளிகளைக் கழுவிவிட்டுக் கண்ணாடி மூடியை எடுத்துவிட்டு, கரைசலைச் சுமார் 120—150மி.லி. பருமனுக்கு நீராற் பெருக்கவும். Fe^{+++} அயனிகளை அணைவு அயனிகளாக மாற்றும்பொருட்டுச் சுமார் 5—7கி. திட, டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைச் (அல்லது 10—15மி.லி. 50% கரைசல்) சேர்க்கவும். டார்ட்டாரிக் அமிலம் கரைந்தவுடன், நாற்றம் மாருமல் தொடர்ந்து இருக்கும்வரை அமோனியாவைக் கரைசலில் சேர்க்கவும். கரைசல் தெளிவாக இருக்கவேண்டும். அப்பொழுதுதான் தேவையான அளவுக்கு டார்ட்டாரிக் அமிலம் கரைக்கப்பட்டிருக்கிறது என்பது தெரியும். அமோனியாவைச் சேர்த்தவுடன் கரைசல் கலங்கலானுல், தெளிவடைகிறவரை, டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்க வேண்டும்.

கரைசல் அமிலத்துவம் பெறும்வரை அமோனியக் கரைசலில் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கவும். குவளையின் அடியில் சிறிது வீழ்படிவு தென்படின் வேகமாக வடியக்கூடிய வடிதாளில் வடிகட்டி, வீழ்படிவைப் பலமுறை வெந்நீரால் கழுவி, கழுவு நீரையும் வடிநீருடன் சேர்க்கவும்[1].

கரைசலிலிருந்து நிக்கலைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் வீழ்படிவாக்கவும். சுமார், 18—20மி.லி. 1% ஆல்கஹாலிக் கரைசலான டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸைமைச் சேர்த்துச் சுமார் 80—90° செ. வெப்பநிலைக்குச் சூடேற்றி, கண்ணாடிக்குச்சி கொண்டு, கிண்டிவிட்டுக் கொண்டே, NH_4OH கரைசலைச் சொட்டுச்சொட்டாக, அமோனியா நாற்றம் வரும்வரை உடனே ஊற்றவேண்டும். 43ஆவது பிரிவில், CaC_2O_4, வீழ்படிவு செய்வதைப் போன்று, அமோனியாவைச் சீராக ஊற்றினுல் உருவிற் பெரிய படிகங்கள் கிடைக்கும். எப்பொழுதும் வீழ்படிவு குவளையினடியில் படிந்துவிடுவதில்லை. கரைசலின்மேல் மிதக்கவும் செய்யும் இஃது அளவிடலைப் பாதிப்பதில்லை.

வீழ்படிவு செய்து சுமார் ஒரு மணிநேரம் சென்று, வடிகட்டத் தொடங்கவும். முதலில் நெ. 3 அல்லது நெ.4 கண்ணாடி வடிமூசை (அதாவது சுமார் 110—120° செ. வெப்பநிலையில் உலர்த்தி, நிறுக்கவும்) யைத் தயார் செய்யவும். உறிஞ்சிக் குடுவையின் (படம் 19) கழுத்தில் செருகி, குடுவையை நீர்த்தாரைக் குழாயுடன் பொருத்தவும். வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெற்றதை

1 வீழ்படிவில், கார்பன், சிலிஸிக், டிங்ஸ்டிக், நியோபிக் அமிலங்கள் முதலியன இருக்கலாம்.

உறுதி செய்யும் பொருட்டு, வீழ்படிவின் மேலுள்ள தெளிந்த திரவத்துடன் சில துளிகள் டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைம் கரைசலை, வடிகட்டுவதற்கு முன்னால் சேர்க்கவும். இப்பொழுது நீர்த்தாரைக் குழாயைத் திறந்து விட்டு வடிகட்டத் தொடங்கவும். வீழ்படிவை மூசைக்கு மாற்றிச் சிறிது நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்த வடிநீரில் Cl^- அயனிகள் முற்றிலும் நீக்கப்பட்டுவிட்டதற்குரிய கிடைக்கும்வரை சுத்தமாகக் கழுவவும். சுமார், 110°—120° செ. வெப்ப நிலையில் எடை மாறிலியாகும் வரை உலர்த்தவும். மாதிரியிலுள்ள நிக்கலின் எடையைக் காணவும். $(C_4H_7N_2O_2)_2$ Ni என்னும் வாய்பாட்டிலிருந்து எஃகில் அதன் சதவீதத்தைக் கணக்கிடவும்.

வினாக்களும் உத்திக்கணக்குகளும் (பிரிவுகள் 36-48)

1. எந்தெந்த வகையில் படிகநீருள்ள படிகங்கள் காற்றில் தூள் பூக்கின்றன?

2. நீருள்ள படிகங்களைச் சூடேற்றும்பொழுது, சிதைந்து, நீரற்ற பொருள்களாக மாறக் காரணமென்ன?

3. நீரில் படிகங்களிலுள்ள படிகநீர் எவ்வாறு அளவிடப்படுகிறது? அளவிடலில் எடை மாறிலியாவது எதைக் குறிக்கிறது?

4. உறிஞ்சும் நீர் என்றால் என்ன? இதை எப்படி அளவிடுவது? பல பொருள்களிலுள்ள உறிஞ்சும் நீரை அளவிடும் பொழுது உண்டாகும் பிழைகள் யாவை?

5. ஒரு பொருளில் 15% உறிஞ்சும் நீர் உள்ளது. பகுப்பாய்வில் அதன் நைட்ரஜன் அளவு 4·25% எனத் தெரிகிறது. முற்றிலும் உலர்ந்த பொருளின் நைட்ரஜன் அளவைக் கணக்கிடு.

விடை : 5.00%

6. Ba^{++} அயனிகளை H_2SO_4 சேர்த்து ஏன் வீழ்படிவுசெய்ய வேண்டும்? ஏன் Na_2SO_4 பயன்படுத்தக் கூடாது?

7. Ba^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்குத் தகுந்த சூழ்நிலைகளை விவரிக்கவும். எதனால் இவ் வீழ்படிவாக்கல் HCl உடன் செய்யப்படுகிறது?

8. வடிதாளைச் சுட்டுச் சாம்பலாக்கும் பொழுதும், பின்னர் வீழ்படிவை எரிக்கும்பொழுதும் $BaSO_4$ -ல் என்ன மாற்றம் ஏற்படுகிறது?

9. என்ன காரணங்களுக்காக (a) காலிமூசை, (b) வீழ்படிவைக் கொண்டமூசை ஆகியவை எடை மாறிலியாகும்வரை சூடேற்றப்படுகின்றன?

10. $BaCl_2$ ஐ வீழ்படிவாக்கியாகப் பயன்படுத்தி, 50 மி. லி. சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலில் 0.2126 கி. $BaSO_4$ வீழ்படிவு கிடைத்ததென்றால், ஒருலிட்டர் சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலில் அமிலத்தின் எடை என்ன?

விடை : 1.787 கி.

11. AgCl ஐ வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது, கரைசலை ஏன் அமிலத்துவமாக்கி, சூடேற்றி, நன்றாகக் கிண்டிவிட வேண்டும்?

12. சுத்தமான நீரால் நீண்டநேரம் கழுவினால், AgCl வடிதாள் வழியாக இறங்கி, வடிநீர் கலங்கலாவது ஏன் என்று விவரிக்கவும். AgClஐ நைட்ரிக் அமிலத்தால் கழுவினால் இப்படி நடக்குமா ?

13. AgCl ஐ வடிதாளில் வைத்து எரித்தல் கூடாது என்பதற்குக் காரணங்களைக் கொடுக்கவும். கண்ணாடி வடிமூசையை ஏன் பயன்படுத்தவேண்டும்?

14. ஒரு மி.லி. 0.01 M$AgNO_3$ கரைசலையும், ஒரு மி.லி. 0.01M KCl கரைசலையும் தனித்தனியே ஒரு லிட்டர்வரை நீரால் பெருக்கி, இரண்டு கரைசல்களையும் ஒன்று சேர்த்தால், AgCl வீழ்படிவு உண்டாகுமா?

விடை : வீழ்படிவு உண்டாகாது.

15. அமோனியாவைக் கொண்டு அயர்னை வீழ்படிவு செய்யும் முன்னால் ஃபெர்ரிக் உப்பை ஏன் அமிலத்துவமாக்க வேண்டும்?

16. $Fe(OH)_3$ வீழ்படிவிலிருந்து ஏன் புறக்கவர்ச்சி செய்யப்பட்ட Cl^-அயனிகள் முழுவதையும் கழுவி விலக்க வேண்டும்? கழுவியது போதும் என எப்படித் தீர்மானிப்பது?

17. இரும்பை வீழ்படிவு செய்யும்பொழுது, கிடைக்கும் வீழ்படிவை மிக உயர்ந்த வெப்பநிலையில் ஏன் எரிக்கக்கூடாது?

18. அலுமினியத்தை அளவிடும்பொழுது, அமோனியாவைக் கொண்டு வீழ்படிவு செய்வதைக் காட்டிலும், ஹைட்ராக்ஸி குனோலினைக் கொண்டு வீழ்படிவு செய்வதிலுள்ள நன்மைகள் யாவை?

19. வெண்கலத்திலுள்ள அலுமினியத்தை அளவிடும்பொழுது முதலில் அதிலுள்ள அயர்ன் கணக்கிடப்பட்டது

(ஒரு பருமனறி முறையில்). பிறகு, அயர்னையும், அலுமினியத்தையும் அமோனியாவைக் கொண்டு வீழ்படிவு செய்து வீழ்படிவை எரித்து, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ஆகியவற்றின் ஒன்று சேர்ந்த எடைகாணப்பட்டது. பிறகு, அலுமினியத்தின் அளவு கீழ்க்கண்ட முறையில் கணக்கிடப்பட்டது. இரும்பின் எடையை 1·4297 ஆல் பெருக்கி அந்தப் பெருக்குத் தொகை ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) கூட்டு எடையிலிருந்து கழிக்கப்பட்டது. கிடைத்த தொகை 0·5292ஆல் பெருக்கப்பட்டது. காரணிகளான 1·4297 மற்றும் 0·5292 ஆகியவற்றின் சிறப்புப் பண்புகள் யாவை?

20. Ca^{++} அயனிகளை ஏன் அமிலக் கரைசலில் அமோனியாவைக்கொண்டு சீராக நடுநிலைப்படுத்தி ஆக்ஸலேட்டாக வீழ்படிவு செய்யப்படுகின்றன?

21. ஓர் அளவீட்டில் கால்ஸியத்தின் மொத்த எடை 0·1000கி. எடை காணலில் உள்ள பிழையினளவு 0·0002கி. நிறுத்தெடுக்கும் பொருள் (a) CaO, (b) $CaC_2O_4\ H_2O$, ஆனல், சதவீதப் பிழையினளவு எவ்வளவு?

விடை : (a) 0·14% (b) 0·05%

22. கார்பனேட்டுகளில் CO_2 எவ்வாறு அளவிடப் படுகிறது?

23. கால்ஸியம் கார்பனேட்டைப் பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் கிடைக்கின்றன. (a) 0·5493கி. $CaC_2O_4{\cdot}H_2O$, மாதிரியின் எடை 0·3768கி. (b) 0·4013கி. CO_2, மாதிரியின் எடை 0·9160கி. CaO, CO_2 ஆகியவற்றின் மொத்த சதவீதம் 100-ல் இருந்து எவ்வளவு வேறுபடுகிறது?

விடை : 0·25%

24. Mg^{++} அயனிகளை $MgNH_4PO_4$ ஆக வீழ்படிவு செய்யும் பொழுது ஏன் NH_4Cl உம் உடனிருக்கவேண்டும்? பின்சொன்ன பொருள் மிக அதிகமாகச் சேர்க்கப்படக்கூடாது என்பதற்குரிய காரணங்கள் யாவை?

25. $MgNH_4PO_4$ வீழ்படிவை, சுத்தநீரைக் காட்டிலும் அமோனியாவால் கழுவுவது ஏன்? கழுவுதல் முற்றுப்பெற்றதை எவ்வாறு உறுதிப்படுவது?

26. $MgNH_4PO_4$ வீழ்படிவிலிருந்து விலக்கி, வடிதாளைச் சாம்பலாக்குவது ஏன்? எரிக்கும்பொழுது வீழ்படிவில் ஏற்படும் வேதிமாற்றங்கள் யாவை?

27. 0·4285கி. பண்படாப் பொருள் மாதிரி, 0·1920கி. $Mg_2P_2O_7$ வீழ்படிவைக் கொடுக்குமானல் பண்படாப் பொருளி லுள்ள $MgSO_4 \cdot 7H_2O$-ன் சதவீதம் எவ்வளவு?

விடை : 99·22%

28. செமென்டிலுள்ள MgO அளவைக் காண்பதற்குக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாடு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$\% \text{ MgO} = \frac{a \times 36.21}{g}$$

இங்கு a என்பது, எரிக்கப்பட்ட $Mg_2P_2O_7$ வீழ்படிவின் எடை. g என்பது. எடுத்துக்கொண்ட செமென்டின் எடை. 36.21 என்னும் காரணி எப்படிக் கணக்கிடப்பட்டது?

29. எஃகு அல்லது இரும்பு ஆகியவற்றிலுள்ள ஃபாஸ் ஃபரசை அளவிடுவதற்கு, மாதிரியை, நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து அரைகுறையாக உண்டான ஃபாஸ்ஃபரஸ் அமிலத்தை ஃபாஸ்ஃபாரிக் அமிலமாக ஆக்ஸிஜனேற்றி ஃபாஸ்ஃபேட்டை $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ஆக வீழ்படிவு செய்யப்படுகிறது. வீழ் படிவை வடிகட்டி, அமோனியாவில் கரைத்து, மாலிப்டிக் அமிலத்தை $PbMoO_4$ ஆக வீழ்படிவு செய்து அதன் எடையி லிருந்து ஃபாஸ்ஃபரஸ் அளவு கணக்கிடப்படுகிறது. இவ் வளவிட லுக்குரிய மாற்றுக் காரணியைக் கணக்கிடவும்.

விடை : $F = 0.007015$

30. Ca^{++} அயனிகளும் Mg^{++} அயனிகளும் சேர்ந்திருக்கும் பொழுது, Ca^{++} அயனிகளை அளவிட $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ஆக ஏன் வீழ்படிவு செய்யவேண்டும்? இரண்டாம் முறை வீழ்படிவு செய்தபிறகு வீழ்படிவு மேலும் சுத்தமடைவது ஏன்?

31. Ca^{++} அயனிகளைப் பிரித்தெடுத்த பிறகு, Mg^{++} அயனி களை வீழ்படிவு செய்வதற்கு முன்பாகக் கரைசலிலுள்ள அமோனிய உப்புகளை முழுவதுமாக ஏன் நீக்கவேண்டும்?

32. ஒருபொருளை எரித்துக் கிடைத்த Fe_2O_3 எடையை 100 ஆல் பெருக்கி அதிலுள்ள அயர்னின் சதவீதத்தைக் கணக் கிடுவதற்கு அயர்னைக் கொண்டுள்ள அப் பொருளில் எவ்வளவு எடையளவு எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்?

விடை : எடையளவும், மாற்றுக் காரணியினளவும் சமம் :

$$F = \frac{2Fe}{Fe_2O_3} = 0 \cdot 6994$$

33. ஒரு சிலிக்கேட்டிலுள்ள MgO வை அளவிடும் பொழுது, $Mg_2P_2O_7$ எரிக்கப்பட்ட வீழ்படிவின் எடையை 100ஆல் பெருக்கினால், MgO-ன் சதவீதம் கிடைக்கவேண்டுமானால், எவ்வளவு எடையளவு சிலிக்கேட்டை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்?

விடை : 0·3621கி.

34. Ni^{++} அயனிகளை அளவறி ஆய்வு செய்வதற்கு, நிக்கல் டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸிமேட் பெரிதும் பயன்படுவதற்குரிய அதன் குறிப்பான பண்புகள் யாவை?

35. Ni^{++} அயனிகளை டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸைமைக் கொண்டு வீழ்படிவு செய்யும் வினைமுற்றுப்பெறுதலைக் கரைசலின் pH அளவு ஏன் பாதிக்கிறது? இந்த வீழ்படிவாதலுக்கு என்ன நிபந்தனைகள்?

36. டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸைமைக் கொண்டு Ni^{++} அயனிகளை அளவீடு செய்யும்பொழுது, Fe^{++} அயனிகள் ஏன் குறுக்கிடுகின்றன?

37. நிக்கலை வீழ்படிவு செய்வதற்கு முன்னால், ஏன் டார்ட்டாரிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது? தேவையான அளவு சேர்க்கப்பட்டுவிட்டதா என எப்படிச் சொல்லமுடியும்?

38. நிக்கல் டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸிமேட் வீழ்படிவை, வடிதாளில் வடிகட்டி எரித்தலைக் காட்டிலும், கண்ணாடி வடிமூசையில் வடிகட்டி உலரவைத்து எடைமாறிலியைக் காண்பது மேல். ஏன்?

39. கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டிலிருந்து Ni-ன் % கணக்கிடப்படுகிறது.

(a) நிக்கல் டைமீத்தைல் கிளைஆக்ஸிமேட்டாக நிறுக்கும் பொழுது,

$$\% \text{ Ni} = \frac{a \times 20{\cdot}32}{g}$$

(b) NiO வாக நிறுக்கும் பொழுது,

$$\% \text{ Ni} = \frac{a \times 78{\cdot}58}{g}$$

இங்கு a என்பது வீழ்படிவின் எடை; g என்பது மாதிரியின் எடை. காரணிகளான 20·32, 78·58 எப்படிக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன?

4. பருமனறி பகுப்பாய்வு
(Volumetric Analysis)

49. பருமனறி பகுப்பாய்வின் தத்துவம் (The Principle of Volumetric analysis)

வேதிப் பகுப்பாய்வுகளில் திட்ப முடையது எடையறி பகுப்பாய்வாகும். எடையறி பகுப்பாய்வு வழியாக, ஒவ்வொரு தனிமத்தையும் ஒரு கரையாத சேர்மமாக மாற்றி (ஒரு சில விதி விலக்குகள் உண்டு) அதை அளவறி முறையில் கணக்கிட்டு விடலாமாகையால், இம்முறை பல வகையிலும் பயன்பட்டு வருகிறது.

இருப்பினும், எடையறி அளவீடுகள் மிகவும் நீளமாயிருப்பது அதிலுள்ள பெரிய குறையாகும். முடிவுகளை அடைவதற்குக் குறைந்தது பலமணி நேரங்களாவது செல்லும். அனேகமாக மறுநாள்தான் பகுப்பாய்வு செய்து அளவிடல் முடிவடையும்.

இப்படி மெதுவாகப் பகுப்பாய்வு செய்தல் நடைமுறைக்கு ஒத்துக் கொள்வதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, வேதிக்கட்டுப் பாடுகள் கொண்ட தொழில் முறைகளில் (ஊது உலை மற்றும் ஒப்பன் ஹார்த்துமுறை), பகுப்பாய்வு முடிவுகள் உடனுக்குடன் கிடைத்தால்தான், வினையின் போக்கைச் சரிப்படுத்தி, உற்பத்தி, தவறானவழியிற் போகாமல் தடுக்கலாம். அப்படிச் சரியான நேரத்தில் செய்யும் பகுப்பாய்வு தொழிற்சாலை உற்பத்தியைச் சரியானபடி மாற்றியமைத்து, நல்ல தரமுள்ள பொருளைப் பெற வாய்ப்பளிக்கிறது. மாறாக, எவ்வளவுதான் முன் எச்சரிக்கையுடன் செய்து கொடுத்த பகுப்பாய்வின் முடிவு, காலந் தாழ்த்திக் கிடைத்தால் பயனற்றதாகி விடுகிறது.

வேகமாகச் செயல்படுவதால், பருமனறி பகுப்பாய்வு முறை எடையறி பகுப்பாய்வு முறையைவிடப் பெருமளவு நன்மை

பயக்கிறது. வினைபடுபொருள்களை எடைபோட்டுக் காண்பதைக் காட்டிலும், வினைக்குத் தேவையான வினைபொருளின் பருமனை அளப்பது எளிதாகையால், அளவிடல் சீக்கிரத்தில் முடிகிறது. கரைசலின் அடர்வைத் துல்லியமாகக் கண்டு கொள்ளலாம்.

ஒரு கரைசலின் தர அளவு என்பது, அக் கரைசலிலுள்ள பொருளின் எடையைக் கிராமில் குறிப்பதற்குச் சமம் எனக் கொள்ளப் படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் தர அளவு 0.0049 கி./மி. லி. என்று குறித்தால், இந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் ஒவ்வொரு மி. லி. கரைசலிலும் 0·0049 கி. சல்ஃபூரிக் அமிலம் உள்ளது எனப் பொருள்படும். தரத்தை T என்னும் எழுத்தால் குறிப்பது வழக்கம். அதனடியில் பொருளின் வாய்பாட்டையும் கொடுப்பது வழக்கம். இங்கு எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் பொருளில்,

$$T_{H_2SO_4} = 0.0049 \text{ கி./மி. லி.}$$

ஒரு கரைசலின் இந்தத் தர அளவு துல்லியமாகத் தெரிந்திருந்தால், அதற்குப் பெயர் அளவறி கரைசல் ஆகும். பருமனறி பகுப்பாய்வில், வினைபொருளின் அளவறி கரைசலைப் பியூரெட் என்று சொல்லக்கூடிய அளவுப் பாத்திரத்தில், (படம் 30) வைத்துப் பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய கரைசலில் சீராகச் சேர்க்கவும்.[1] அளவிடும் பொருளுக்குச் சமானமான அளவு வினைபொருள் கரைசலைச் சேர்த்து விட்டதாக ஏதாவது ஒரு வழியில் தெரிந்து கொண்டால் கரைசலைச் சேர்ப்பதை நிறுத்திவிடலாம். இந்தச் சோதனைக்குப் பெயர் தரம்பார்த்தல் என்பதாகும். தரம் பார்க்கும் வினையில் செயல்பட்ட வினைபொருள் கரைசலின் பருமனைப் பியூரெட்டில் நேரடியாகப் பார்த்து, முதலில் தெரிந்துள்ள தர அளவால் பெருக்கினால், வினையில் செயல்பட்ட பொருளின் எடையைக் கிராமில் பெறலாம். அளவிட வேண்டிய கரைசலிலுள்ள பொருளின் எடையைக் கணக்கிடுவதற்கு, வினையின் வேதிச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துவது இப்பொழுது எளிதாகிறது. அளவிடவேண்டிய கரைசலின் பருமன் தெரிந்திருந்தால் அதன் தரத்தைக் கண்டு கொள்ளலாம்.[2]

எடையறி பகுப்பாய்வையும், பருமனறி பகுப்பாய்வையும் ஒப்பிட்டுப்பார்த்தால், முந்திய முறை நீளமானது. அதாவது, வீழ்படிவாக்கல் (வீழ்படிவைப் பிறகு பழுக்கவிடுதல்), வடிகட்டு

1 சிலவேளைகளில், முறையைமாற்றி, அளவிடவேண்டிய கரைசலைப் பியூரெட்டு லிருந்து, குடுவையிலுள்ள அளவறிகரைசலுடன் சேர்ப்பது வழக்கம்.

2 56வது பிரிவில், பருமனறி பகுப்பாய்வு முடிவுகளை எளிதில் கணக்கிடும் முறைகள் பல கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

தல், கழுவுதல், வெற்றுமூசையை எரித்து எடைமாறிலி காணல், பிறகு வீழ்படிவுடன் மூசையை எரித்து எடைமாறிலி காணல் ஆகியவை. பிந்தியமுறை தரம்பார்த்தல் என்னும் ஒரே நடவடிக்கை உள்ளதாகும். சாதாரணமாக இதைச் செய்வதற்கு ஒரு சில நிமிடங்கள்தான் செலவாகும்.

எடையறி முறைகளைவிட, பருமனறி அளவீடுகள் சற்றுத் துல்லியங் குறைந்தவையாகும். ஏனெனில், பகுப்பாய்வுத் தாரசுகளில் நிறுப்பது, பியூரெட்டில் பருமனை அளப்பதைவிடத் துல்லியமானதாகும். இருப்பினும், நடைமுறையில் சரியானபடி செயல்பட்டால் இரு முறைகளுக்குமுள்ள வேற்றுமை மறைந்துவிடுகிறது. ஆகவே, எங்கெங்கு முடியுமோ, அங்கெல்லாம் பருமனறி பகுப்பாய்வுதான் கையாளப்படுகின்றன.

இருப்பினும், குறிப்பிட்ட வினையைத் தரம் பார்த்தலுக்கு எடுத்துக்கொள்ள வேண்டுமானால், அது பல சட்டதிட்டங்களுக்குட்பட்டிருக்க வேண்டும்.

50. பருமனறி பகுப் பாய்வுகளில், பயன்படும் வினைகளின் தேவைகள் (Requirements for Reactions Used in Volumetric Analysis)

எடையறி பகுப்பாய்வுக்கும், பருமனறி பகுப்பாய்வுக்குமுள்ள பல வேற்றுமைகளில் மிகவும் முக்கியமானது வருமாறு; தரம் பார்த்தலில், வினைபொருளைத் தேவைக்குமேல் அதிகமாகச் சேர்ப்பதில்லை. ஆனால், வேதிவினைச் சமன்பாட்டுக்குப் பொருத்தமானதும், அளவிடப்படும் பொருளுக்குச் சமானமான அளவுதான் சேர்க்கப்படுகிறது. பகுப்பாய்வு முடிவுகளின் கணக்கிடல் சமான அளவுகளைச் சார்ந்திருக்கின்றன.

ஆகவே, தரம்பார்க்கும் பொழுது சமான நிலையை வேண்டிய அளவுக்குத் துல்லியமாக அளவிடவேண்டும் என்பது தெரிகிறது. சில வேளைகளில், இஃது எளிதாகக் காணமுடிகிறது. ஏனெனில், நிறமுள்ள வினைபொருளில் வினை நடந்து கொண்டிருக்கும் பொழுது நிறமாற்றமேற்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சல்ஃபூரிக் அமிலம் சேர்த்த $FeSO_4$ கரைசலை $KMnO_4$ உடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது கீழ்க்காணும் வினைநிகழ்கிறது.

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

ஒவ்வொரு துளி $KMnO_4$ 'உம் அனேகமாகச் சேர்த்த உடனேயே நிறமற்றதாகிவிடுகிறது. அழுத்தமான நிறமுள்ள MnO_4^- அயனிகளை Fe^{++} அயனிகள் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து

நிறமற்ற Mn^{++} அயனிகளாக மாற்றுவதுதான் இதற்குக் காரணம். இருப்பினும், கரைசலிலுள்ள எல்லா Fe^{++} அயனிகளும் Fe^{+++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்த பிறகு, சேர்க்கப்படும் ஒரு துளி $KMnO_4$ உம் கரைசலை வெளிர்சிவப்பு நிறத்திற்கு மாற்றுகிறது. இப்படி நேர்ந்தால், சமான நிலை கடந்துவிட்டது; தரம் பார்த்தலை நிறுத்தவேண்டுமெனப் பொருள். ஆகவே, தரம் பார்த்தலைச் சரியான சமான நிலையில் நிறுத்தாமல் சற்று மேல் மட்ட நிலையில் நிறுத்த வேண்டும். அதாவது, கடைசித் துளி $KMnO_4$ ஐச் சேர்க்கும்பொழுது தேவைக்குச் சற்று அதிகமாகவே சேர்க்கப்படுகிறது எனப் பொருளாகும். இதனால், சிறிது தரம் பார்க்கும் பிழை உண்டாகிவிடுகிறது. அளவறி $KMnO_4$ கரைசல் மிக நீர்த்த நிலையிலுள்ளதாலும், அதிகமாகச் சேர்த்தது ஒரு துளிதான் ஆகையாலும், இதனாலேற்படும் பிழையைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளாமல் விட்டுவிடலாம்.

குளோரைடுகளுடன் $AgNO_3$ ஐத் தரம் பார்க்கும் பொழுது,

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவடைவது[1] முற்றுப்பெற்றது எனத் தெரியும்வரை $AgNO_3$ ஐத் தொடர்ந்து சேர்த்துக்கொண்டிருக்கலாம். இருப்பினும், $NaCl$ கரைசலுடன் சில துளி K_2CrO_4 கரைசலைச் சேர்த்துவிட்டால், சமான நிலையை உறுதிப்படுத்துவது எளிது. Cl^- அயனிகள், CrO_4^{--} அயனிகள் ஆகிய இரண்டுவகை அயனிகளையும் Ag^+ அயனிகள் வீழ்படிவடையச் செய்யுமென நமக்குத் தெரியும். இருப்பினும் $AgCl$ கரைதிறன் ($1{\cdot}2\times10^{-5}$ கி. மோல்/லிட்டர்), $Ag_2C_2O_4$ -ன் கரைதிறனைவிட ($6{\cdot}5\times10^{-5}$ கி. மோல்/லிட்டர்) குறைவாகும் ஆகவே, $AgCl$ -ன் கரைதிறன் பெருக்க அளவுக்கு, அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கம் முதலில் எட்டி விடுவதால், $AgCl$ வீழ்படிவு வெண்மையான நிறத்தில் படிந்து விடுகிறது. அனேகமாக Cl^- அயனிகள் முழுவதும் வீழ்படிவடைந்த பிறகுதான், சில்வர் குரோமேட்டின் அடர்வுப் பெருக்கம் அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்குமேல் போவதால் செங்கல் நிற வீழ்படிவாகிய Ag_2CrO_4 பிறகுதான் வீழ்படிவடைகிறது. $Ag_2C_2O_4$ வீழ்படிவடையத் தொடங்கிய அதே சமயத்தில் ஒரு துளி $AgNO_3$ தேவைக்கு அதிகமாகச் சேர்ப்பதையும் எளிதில் கண்டு கொள்ளலாம். ஏனெனில், வெள்ளை வெளேர் என்றிருந்த வீழ்படிவு பழுப்புச் சிவப்பு நிறத்திற்கு மாறும்.

1 பொருத்தமான சூழ்நிலைகளில் சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவு வெகு சீக்கிரத்தில் தோய்கிறது. சமான நிலையில் கரைசல் தெளிவடைகிறது. இது மிகத் தட்பமான முறையாகும். ஆனால், இங்கு விவரிக்கப்பட்டிருக்கும் K_2CrO_4 முறையைவிட நடைமுறையில் சற்றுச் சிக்கல் உள்ளதாகும்.

தரம் பார்க்கும் வினைகளில் எளிதில் கண்டு கொள்ளக்கூடிய மாற்றங்களைக் கொடுத்து, அதன் வழியாகச் சமானநிலையைக் காட்டும் K_2CrO_4 போன்ற பொருட்களுக்கு நிலைகாட்டிகள் எனப் பெயர். நடு நிலையாக்கும் வினைகளில் பயன்படும் சேர்மங்களான லிட்மஸ், ஃபீனால்பதலீன், மீத்தைல் ஆரஞ்சு போன்றவை இதிலடங்கும்.

சில ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஒடுக்க, வீழ்படிவாக்கும் வினைகளுக்கும் நிலைகாட்டிகள் உள்ளன. பருமனறி பகுப்பாய்வுகளை விவரிக்கும் பற்பல பிரிவுகளில், வெவ்வேறு நிலைகாட்டிகளும் அவை செயல்படும் முறைகளும் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. ஒவ்வொரு வினைக்கும் பொருத்தமான நிலைகாட்டி தெரிந்திருத்கிறது என்பதை மட்டும் இங்குக் குறிப்பிடுவோம். இதற்கு மாருக, நிலைகாட்டிகள் உள்ளன எனினும். அவற்றை எப்பொழுதும் பயன்படுத்தமுடியாது. அழுத்தமான நிறமுடைய கரைசல்களையும், கலங்கலாகவுள்ள கரைசல்களையும், நிலைகாட்டிகளைக் கொண்ட கரைசல்களில் தரம்பார்க்க முடியாது. ஏனெனில், அவ் வகையான கரைசல்களில் நிறமாற்றத்தைக் காணமுடியாது.

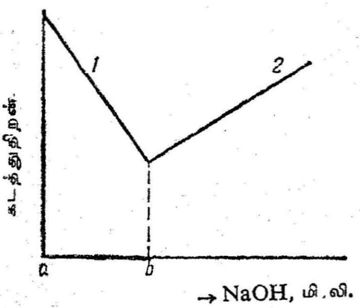
அவ்வகையான கரைசல்களில், தரம் பார்க்கும்பொழுது, சில பௌதிகப் பண்புகளில் ஏற்படும் மாற்றத்தை அளவிடல் வழியாகச் சமான நிலையை அடையலாம். மின்பருமனறி பகுப்பாய்வு முறைகள் இத் தத்துவத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டவை. கரைசலின் மின்கடத்துத்திறனைப் பயன்படுத்திச் சமான நிலையைக் கண்டறியக்கூடிய, மின்கடத்துத்திறன் சார்ந்த தரம் பார்த்தலும், ஆக்ஸினேற்ற மின்னழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தும் அழுத்தமானிமுறை தரம் பார்த்தலும் இதிலடங்கும்.

மின்பருமனறி முறைகளில் எளிதில் மின்பகு அமிலத்தைக் கொண்டு எளிதில் மின்பகு காரத்தைத் தரம் பார்க்க மின்கடத்துதிறன் சார்ந்த முறையை ஓர் எடுத்துகாட்டாகப் பார்ப்போம். மாதிரியாக,

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

இவ் வினையில், HCl-ல் உள்ள H^+ அயனிகள் NaOH -ல் உள்ள OH^- அயனிகளுடன் சீராகச் சேர்ந்து, பிரிகை புரியாத நீர் மூலக்கூறுகளாகின்றன, காரத்திலுள்ள Na^+ அயனிகள் சீராக H^+ அயனிகளை இடப்பெயர்ச்சி செய்து கரைசலில் அடர்வு உயர்வு பெறுகின்றன. ஆனல், Na^+ அயனிகளின் வேகம், H^+ அயனிகளின் வேகத்தைவிட மிகக் குறைவானதால், கரைசலின் மின்

கடத்துத் திறன் மிகக் குறைந்து விடுகிறது[1]. சமான நிலையில் கரைசலிலுள்ள எல்லா H^+ அயனிகளும் Na^+ அயனிகளால் இடப் பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டு விடுகின்றன. கரைசலின் மின்கடத்துத் திறன் கீழ்மட்டத்திலிருக்கும். மேலும், NaOHஐச் சேர்த்தால் Na^+ அயனிகள், OH^- அயனிகள் ஆகியவற்றின் அடர்வுகள் கரை சலில் கூடுவதால், மின்கடத்துத் திறனும் உயரும். அதிகமான அளவு NaOHஐச் சேர்ப்பதற்கு முன்னும் பின்னும் தரம் பார்க்கும் பொழுது, கரைசலில் மின்கடத்துத் திறனைப் பல தடவைகளில் அளந்து, கிடைத்த முடிவுகளைக் கொண்டு வரைப்படம் வரைந் தால், 29 ஆவது படத்திலுள்ள தைப்போன்று இரண்டு கோடுகள் ஒன்றை ஒன்று வெட்டிக்கொள் ளும். அவை வெட்டும் புள்ளிதான் சமான நிலையைக் கொடுக்கிறது. இப் புள்ளியிலிருந்து ஒரு செங்குத் துக் கோடு வரைந்தால், அது X ஆயத்தைத்தொடும் இடத்திற்கும் ஆயமத்திக்கும் உள்ள தூரம் HCl கரைசலை நடுநிலைப்படுத்த தேவைப்படும் NaOH-ன் பரும மனைக் குறிக்கும்.



படம். 29. NaOH கரைசலுடன் HCl கரைசலைத்தரம் பார்க்கையில் கடத்துத் திறனில் உண்டாகும் மாற்றங்கள்

மேலே கொடுத்துள்ள விவரங்களிலிருந்து ஒன்று தெளி வாகிறது, பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் ஏதாவது ஒரு முறையில் சமான நிலையை அளவிடுவதுதான் ஒரு முக்கியமான கட்டுப் பாடாகும். (ஆனல் இஃது எப்பொழுதும் சாத்தியமாவதில்லை).

பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் வினைகளைப் பயன்படுத்து வதில் இரண்டாவது முக்கியமான கட்டுப்பாடாவது, வினை அள வறிமுறைப்படி முற்றுப்பெற்றும், அதன் சமநிலை மாறிலி தகுந்த மதிப்புள்ளதாகவும் இருத்தல்வேண்டும். இம் மாறிலியின் மதிப்பு மிக அதிகமாயிருத்தல் வேண்டும்; அல்லது எதிர்வினையின் மாறிலி மிகமிகக் குறைந்திருக்க வேண்டும். இல்லாவிடின் துல்லியமாகத் தரம் பார்க்க முடியாது. எடுத்துக்காட்டாக, எதிர்வினை மிகக் குறைவாக நிகழ்ந்தால்தான் (வினையிலுண்டான உப்புக் குறைந்த அளவு நீராற் பகுபட்டால்தான்), எளிதில் மின்பகா அமிலங்

1 கரைசலிலுள்ள அயனிகள் மின்னேற்றங்களைப் பெற்றிருக்கின்றன என நமக்குத்தெரியும். ஆகவே, எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமான எண்ணிக்கையும், அதிகமான வேகமும் கொண்ட அயனிகள் உள்ளனவோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு கரைசலின் மின்கடத்துத்திறன் கூடும்.

களை, எளிதில் மின்பகு காரங்களைக்கொண்டு தரம் பார்த்தல் துல்லியமாக முடியும். மிகவும் குறைந்த அளவுக்கு மின்பகா அமிலமாயில்லாமலிருந்தால் (அதன் பிரிகைமாறிலி 1×10^{-7} ஐ விடக் கூடுதலாக இருக்கவேண்டும்) தான் இதைச் செய்ய முடியும். மற்ற பருமனறி முறைகளுக்கும் இவ் விளக்கம் பொருந்தும்.

அதிவேகமாக நிகழும் வினைகளைத்தான் தரம் பார்த்தலுக்குப் பயன்படுத்தலாம். மெதுவாக நிகழும் வினையில் சமான நிலையைப் பார்ப்பது மிகமிகக் கடினம்; முடியாமலும் இருக்கலாம். இவ் வேளைகளில் தரம் பார்த்தல் அளவுக்கு மீறியும் போய்விடும். அளவறி கரைசல் வழியாகச் சேர்க்கப்படும் பொருள் முழுவதும் அளவிடப்படும் பொருளுடன் வினைபடவேண்டும். அதாவது, தரம் பார்க்கும்பொழுது பக்க வினைகள் நிகழக் கூடாது. அப்படியானால் பகுப்பாய்வில் கணக்கிடுதல் துல்லியமாகச் செய்யமுடியாது. முக்கியமான வினையில் குறுக்கிடும் பொருள்களும், சமான நிலையைப் பாதிக்கும் பொருட்களும் கரைசலில் இருக்கக் கூடாது.

இத் தேவைகள் எல்லாம், பருமனறி பகுப்பாய்வைப் பயன்படுத்துவதை மிகவும் கட்டுப்படுத்துகின்றன. இருப்பினும், விஞ்ஞானம் முன்னேறும்பொழுது, புதுப்புது வினைகளைப் பயன்படுத்துவதாலும், புதுப்புது நிலைகாட்டிகளைக் கண்டு பிடிப்பதாலும், இம்முறை பயன்படும் வழிவகைகள் விரிவடைகின்றன.

51. பருமனறி முறைகளை வகைப்படுத்துதல் (Classification of Methods of Volumetric Analysis)

பருமனறி பகுப்பாய்வு முறைகளில் பயன்படும் வினைகள் பலவகைப்பட்டனவாகும். ஆகவே, பருமனறி அளவீடுகளைக் கீழ்க்கண்ட உட்பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம். நடுநிலையாக்கல், ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகள், வீழ்படிவாக்கல் மற்றும் அணைவு செர்மங்கள் உண்டாகும் முறைகள் முதலியன.

நடுநிலையாக்கல்: அமிலங்களும், காரங்களும் சேர்ந்து கொடுக்கும் வினைகளைச் சார்ந்து இப் பருமனறி அளவிடல் அமைகிறது. அதாவது, நடுநிலையாகும் பொழுது,

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் கரைசலிலுள்ள அமிலத்தை அளவிடுதல் (கார அளவியல்) காரத்தை அளவிடுதல் (அமில

அளவியல்) போன்றவைகளுக்கும், ஏதாவது ஒரு வழியில் நடுநிலையாக்கலைப் பயன்படுத்தி வெவ்வேறு சிக்கல்களைத் தீர்ப்பதற்கும் நடுநிலையாக்கல் முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது.[1]

ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க முறைகள்: ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவியல்: இம்முறைகளில் சாதாரணமாகத் தென்படுவன:

பெர்மாங்கனி அளவியல்: பொட்டாஸியம் பெர்மாங்கனேட்டைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றப்பெறும் வினைகளைச் சார்ந்தது.

அயடோ அளவியல்: தனித்த அயோடினைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டோ அல்லது அயோடைடு அயனி I^- களைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்டோ இயங்கும் வினைகளைச் சேர்ந்தது.

குரோமேட்டோ அளவியல்: இங்குப் பொட்டாசியம் டைக்குரோமேட்டைக் கொண்டு ($K_2Cr_2O_7$) ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யப்படுகிறது.

புரோமெட்டோ அளவியல்: பொட்டாசியம் புரோமேட் ($KBrO_3$) டைக்கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்வது.

மற்ற ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க முறைகளாவன:

சீரி அளவியல்: (Ce^{++++} அயனிகளால் ஆக்ஸினேற்றம் செய்தல்), வெனடா அளவியல்: (VO_3^- அயனிகளால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தல்), டைட்டனோ அளவியல்: (Ti^{+++} அயனிகளைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்தல்.

வீழ்படிவாதலையும், அணைவுகள் உண்டாதலையும் சார்ந்த முறைகள்: இவை, பலவகைப்பட்ட அயனிகளை நீரிற்கரையாத சேர்மங்களாக வீழ்படிவாதலை அல்லது பிரியாத நிலையிலுள்ள அணைவுகளாதலைச் சார்ந்த பருமனறி அளவீடுகளாகும்.

குறிப்பிட்ட அளவீட்டுக்கு எந்த முறையைப் பயன்படுத்திய போதிலும், அதில் கீழ்க்கண்ட வழிவகைகள் அடங்கியுள்ளன.

(1) அமில அளவிடுதல், கார அளவிடுதல் போன்ற தொடர்கள், அமிலத்திலிருந்தும், காரத்திலிருந்தும் உண்டானவை: அமிலத்தை அளவிடும்பொழுது, கரைசலை, ப்யூரெட்டிலிருந்து வெளியேறும் காரக்கரைசலுடன் வினைபுரியவிட்டு, காரக்கரைசலின் பருமனைப் ப்யூரெட்டின் வழியாகத் தெரிந்துகொள்ளலாம். கார அளவிடுதல் என்னும் பெயருக்கு இதுதான் காரணம். காரத்தை அளவிடும் முறைக்குப் பெயர் அமில அளவிடுதல் ஆகும், மேற்சொன்னவாறே இப்பெயரும் உருவாகியிருக்கிறது. இருப்பினும் இவ்வகையில் பொருள்கொள்வது எல்லா இடங்களிலும் ஒத்துக்கொள்வதில்லை. சில ஆசிரியர்கள் (எடுத்துக்காட்டாக டியூரெட்வெல்) அமிலத்தை அளவிடுதலை, அமில அளவிடுதல் எனவும், காரத்தை அளவிடுவதைக் கார அளவிடல் எனவும் வழங்குகிறார்கள்.

(a) விணைபுரியும் கரைசல்களின் பருமனைத் திட்பமுடன் அளவிடல்.

(b) தரம் பார்த்தலுக்கு அளவறி கரைசலைப் பயன்படுத்தல்.

(c) பகுப்பாய்வில் கிடைத்த முடிவைக் கணக்கிடல்.

ஆகவே, பருமனறி பகுப்பாய்வு முறைகளைப்பற்றி ஆராய்வதற்கு முன்னர், பருமனை அளத்தல், அடர்வுகளைக் கணக்கிடல், அளவறி கரைசல்களைத் தயாரித்தல், பருமனறி அளவீடுகளில் பயன்படுத்தப்படும் கணக்கீடுகள் முதலியவற்றைப் பார்ப்போம்.

52. பருமனை அளந்தறிதல் (Volume Measurement)

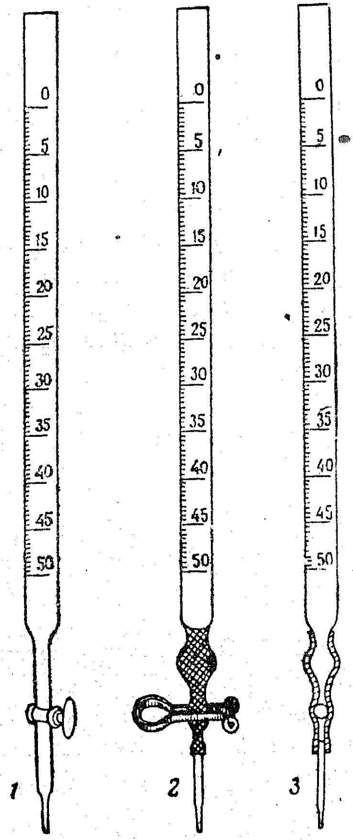
மெட்ரிக் முறையில். அடிப்படை முகத்தலளவின் அலகுக்கு லிட்டர் எனப் பெயர். சாதரண அழுத்த நிலையிலும் சுமார் 4 செ. வெப்பநிலையிலும் 1.கி. கிராம் நீரின் பருமனுக்கு ஒரு லிட்டர் எனப்பெயர். லிட்டரில் ஆயிரத்திலொரு பாகம் ஒரு மி லி. ஆகும். ஒரு க.செ.மீட்டருக்கும் இதற்கும் சிறிது வேறுபாடு உண்டு. க.செ.மீ. என்பது, கன டெசி மீட்டரில் ஆயிரத்திலொரு பங்காகும். ஒரு கனடெசி மீட்டர் நீரின் எடை 1000 028கி. ஆகும். 1000கி. அல்ல.

அளவறி பகுப்பாய்வுகளில், பியூரெட், பிப்பெட் மற்றும் அளவுக் குடுவைகள் ஆகிய பாத்திரங்களைக் கொண்டு பருமன் அளக்கப்படுகிறது.

பியூரெட்டுகள்: தரம்பார்த்தலுக்குப் பியூரெட் பயன்படுகிறது. பியூரெட் என்பது, நுனியில் குறுகிய நீள்உருளைக்குழாய், சிறு ரப்பர்க் குழாயினுதவியால் குறுகிய சிறு கண்ணாடிக் குழாய். உருளைக்குழாயின் நுனியில் பொருத்தப்பட்டிருக்கும் (படம் 30: 2:3). தனித்து நிற்கும் ரப்பர்க் குழாயை அழுத்திக் கொண்டிருக்கும் கம்பி இடுக்கியை அழுத்தினுல், பியூரெட்டிலிருந்து திரவம் வெளிவரும். சிலவேளைகளில் கம்பி இடுக்கிக்குப் பதிலாகச் சிறு கண்ணாடிக் குண்டு ரப்பர்க் குழாய்க்குள் தள்ளப்பட்டிருக்கும் (படம் 30:3). கண்ணாடிக் குண்டிற்கு மேலுள்ள ரப்பர்க் குழாய்ப் பாகத்தை அழுத்தினுல், இடைவெளி உண்டாகித் திரவம் வடியும். கண்ணாடித் திருகு அடைப்பானைக் கொண்ட பியூரெட்டுகள் (படம் 30:1), ரப்பரைப் பழுதடையச் செய்யும் கரைசல் (அயோடினைப் போன்றவை)களுக்கு ஏற்றவையாகும். பியூரெட் குழாயில் நுண்படிகளாக மி.லி. அளவுக் கூறுகள் குறிக்கப் பட்டிருக்கும் (சாதாரணமாக 25 அல்லது 50 கூறுகள்). பூஜ்யம்

குழாயின் மேல்மட்டத்திலும், ஒவ்வொரு மி.லி. 10 பிரிவுகளாகவும் இருக்கும்.

அளந்தறிய வேண்டிய கரைசலைப் பியூரெட்டில் நிரப்புவதற்கு முன்பு, அதை நன்கு கழுவவேண்டும். பியூரெட்டின் உள்பக்கங்களில் ஒரு சிறிது எண்ணெய்ப் பசையுமில்லாமல் சுத்தம் செய்யவேண்டும். ஏனெனில், எண்ணெய்ப் பசையுள்ள கண்ணாடியின்மேல் தண்ணீர் ஒட்டாதாகையால், திரவம் கீழிறங்கும்பொழுது துளிகள் நடு நடுவே தங்கிவிடுமாகையால், அளவிடல் பிழைபட்டுவிடும். பியூரெட்டையும், பிற அளக்கும் கருவிகளையும் 12ஆவது பிரிவில் விவரித்தபடி கழுவ வேண்டும். பியூரெட்டைக் கழுவும்பொழுது விரலால் அதன் மேல்வாயை மூடினால், எண்ணெய்ப் பசை ஒட்டிக்கொள்ளும். திரவம் சீராக இறங்கி, பக்கவாட்டில் துளிகளை விட்டு விடாமலிருக்கும் வரை பியூரெட்டைக் கழுவவேண்டும்.



படம் 30 பியூரெட்டுகள்

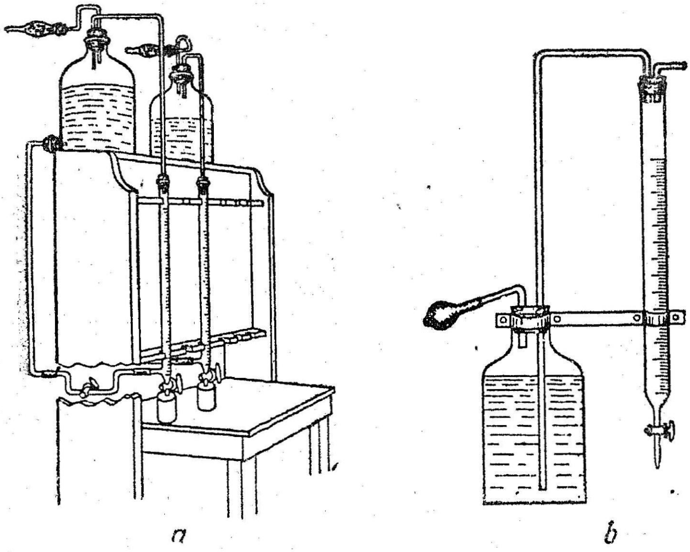
பியூரெட்டைக் கழுவியபிறகு அதை உலரும்வரை பொறுத்திருக்க வேண்டியதில்லை. மாறாக, அளவிடவேண்டிய கரைசலைக் கொண்டு உள்பக்கம் முழுவதும் பரவும் வகையில் நனையவிடவேண்டும். மேல்பக்கம் செருகிய புனலின் வழியாகத் திரவத்தை ஊற்றவேண்டும். உடனே புனலை எடுத்து விடவேண்டும்.[1]

பியூரெட்டின் குறுகிய பாகத்தில் காற்றுக் குமிழிகள் தங்காமல் பார்த்துக்கொள்ளவேண்டும். இவ்விடத்திலுள்ள காற்றுக் குமிழியைப் போக்குவதற்கு, கம்பி இடுக்கியைத் திறந்து,

[1] புனலை உடனே எடுக்காவிடில், அதில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் திரவத் துளிகள், தாம் பார்த்துக்கொண்டிருக்கும் பொழுதும் சொட்டும். அதனால் அளவுப் பிழைபடும்.

திரவத்தை வேகமாக இறங்கவிட்டுக் கீழே ஒரு குடுவையில் பிடிக்கவும். பியூரெட்டிற்குக் கண்ணாடி அடைப்பான் இருந்தால், மேற்சொன்ன வகையில் காற்றுக் குமிழியை நீக்க முடியாது. அவ் வேளைகளில், பியூரெட்டில் எடுக்கவேண்டிய திரவத்தை ஒரு குவளையிலெடுத்து, பியூரெட்டின் அடி நுனியை அதில் அமிழ்த்தி, மேலிருந்து சிறிது திரவத்தைப் பியூரெட்டிற்குள் உறிஞ்சி, பிறகு எப்பொழுதும்போல் பியூரெட்டைத் திரவத்தால் நிரப்ப வேண்டும். பியூரெட்டைச் சுத்தமாக வைப்பதற்கு, அதை நீரால் நிரப்பி, தூசுபடியாவண்ணம் கண்ணாடிமூடி அல்லது சோதனைக் குழாய்க் கொண்டு மூடிவைத்திருக்க வேண்டும்.

பல பகுப்பாய்வுகளுக்கு அதே அளவறி கரைசலைப் பயன் படுத்தவேண்டியதாயிருந்தால், மேற்குறித்த நிரப்பும் முறை வசதிக் குறைவானதும் சலிப்பூட்டுகிறதும் ஆகும். அவ் வேளை



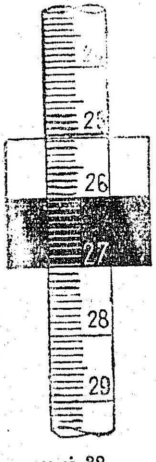
(a) (b)

படம் 31. அளவறி கரைசல்களைக் கொண்ட குடுவைகளுடன் பொருத்தப்பட்ட பியூரெட்டுகள்

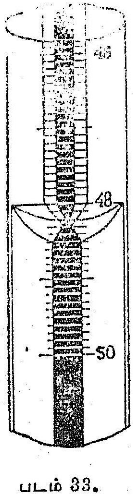
களில், 31ஆவது படத்தில் காட்டியபடி, பியூரெட்டை, அளவறி கரைசல் கொண்ட குடுவையுடன் பொருத்திவிடவேண்டும். 31 (a) படத்தில் காட்டியபடி உபகரணத்தைப் பயன்படுத்தினால், அளவறி கரைசலைக் கொண்ட குடுவை ஓர் உயரமான இடத்தில் வைக்கப்பட்டிருக்கும். அதாவது, குடுவையிலுள்ள கரைசலின்

மட்டம், பியூரெட்டிலுள்ள கரைசலின் மட்டத்திற்குமேல் இருக்கும். பியூரெட்டின் பக்கவாட்டில் பொருத்தப்பட்டிருக்கும் அடைப்பானைத் திறந்தால், பியூரெட் முழுவதும் கரைசல் நிறைந்துவிடும். மாறாக, 31 (b) படத்தில், ஒரு ரப்பர்ப் பந்தை அழுத்திக் காற்றைக் குடுவைக்குள் செலுத்துவதால், கரைசல் பியூரெட்டுக்குள் தள்ளப்படுகிறது. இதே போன்ற சாதனம் 55ஆவது படத்திலும் காட்டப்பட்டிருக்கிறது. பியூரெட்டிலுள்ள திரவத்தின் மேற்பரப்பு உட்புறம் குழைவாயுள்ளது (பிறைத்தளம்). பிறைத்தளத்திற்குச் சமமான மட்டத்தில் விழியை வைத்து, அதன் கீழ்மட்டத்திற்குச் சமமாகக் காட்சிப் பதிவு செய்யவேண்டும்.

பியூரெட்டின் அளவுக் கோடுகள் மி. லி. ஆகவும், அதில் பத்திலொன்றாகவும் பிரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. பிறைத்தளத்தின் அடிப்பாகம், அளவு கோட்டுப் பிரிவை நடுவில் வெட்டினால், சாதாரணமாக மி.லிட்டரில் நூற்றிலொரு பாகத்தை உருப்பெருக்கி மூலமாகக் கண்டுகொள்ளலாம். ஆகவே, பியூரெட்டின் திட்பம் சுமார் 0·02—0·03 மி.லி. ஆகும். 15ஆவது பிரிவில் குறித்த விதிப்படி, அக் காட்சிப் பதிவுகளை இரண்டு தசமப்புள்ளிகளைக் கொண்ட எண்களால் குறிக்கவேண்டும் (எடுத்துக்காட்டாக 24.00; என எழுதவேண்டும். 24·0 அல்லது 24 என அல்ல).



படம் 32. பியூரெட்டுத் திரை



படம் 33. வண்ணக்கோடு உள்ள பியூரெட்டில் காட்சிப்பதிவு

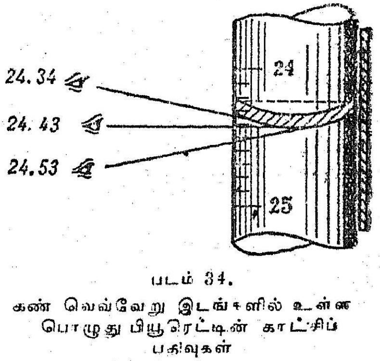
பிறைத்தளம் நன்கு தெரிவதற்கும், எப்பொழுதும் ஒரே விதமாகத் தெரிய உறுதிப்படுத்துவதற்கும், பியூரெட்டிற்குப் பின்னால் ஒரு சிறு தட்டியை வைப்பது வழக்கம். கீழ்ப்பக்கம் கறுப்பு மையைத் தடவிய வெள்ளைக் காகிதத்தை (5×5செ.மீ.) அட்டையில் ஒட்டி இதற்குப் பயன்படுத்தலாம். பிறைத்தளத்திற்குச் சுமார் 1. மி. மீட்டருக்குக் கீழிருந்து கறுப்புநிறம் தொடங்கும்படி அட்டையை வைத்தால், பிறைத்தளம் கறுப்பாகவும் தெளிவாகவும் தெரியும் (படம் 32).

சில வேளைகளில், காட்சிப் பதிவை மேலும் திட்பமுடன் செய்யும் பொருட்டு, பியூரெட்டின் பால் நிறமுள்ள பின்னணியில் நீளப் போக்கான குறுகிய வண்ணக்கோடு வரையப்பட்டிருக்கும். பிறைத்தளம் இவ்வண்ணக் கோட்டைப் பார்வைக்கு உருச் சிதைவு செய்து, இரண்டு கோணங்கள் ஓர் இடத்தில் தொடுவதைப் போன்ற தோற்றத்தைக் கொடுக்கும் (படம் 33). காட்சிப் பதிவுகளுக்கு இப் புள்ளியை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்.

பியூரெட்டின் காட்சிப் பதிவுகளில்தான் பிழைகள் புகுந்து விடுகின்றன என்பதை பருமனறி பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுது மனத்திலிருத்த வேண்டும்.

சாதரணமாக, துல்லியமற்ற சோதனைகளில், சார்புள்ள பிழை (13 ஆவது பிரிவு), ஒத்துக்கொள்ளக்கூடிய 0·1%-க்குப் பதிலாகச் சுமார் 0·3% அல்லது 0·5% வரைகூட இருக்கலாம். ஆகவே, இவ்வளவு முக்கியமான வேலையைச் செய்யும்பொழுது மிகவும் எச்சரிக்கையுடனிருக்க வேண்டும்.

காட்சிப்பதிவு செய்யும் பொழுது விழியும் பிறைத்தளத்தின் கீழ் விளிம்பும் ஒரே மட்டத்திலிருக்கவேண்டு மென்பதை உறுதி செய்துகொள்ளவும். பார்ப்பவரின் விழி இருக்கும் இடத்தைப் பொறுத்துக் காட்சிப்பதிவுகள் கணிசமான அளவுக்கு வேறுபடுமென்பதை எளிதில் காணலாம் (படம் 34). சரியான மட்டத்தில் விழியை வைத்துப் பார்ப்பதற்குக் கீழ்க்கண்ட முறையைக் கையாளலாம். பியூரெட்டிற்குப் பின்னால் ஒரு சிறு முகம் பார்க்கும் கண்ணாடியை வைக்கலாம். பிறைத்தளத்தின் அடிவிளிம்புக்குப் பக்கத்திலுள்ள பிரிவுக்கோட்டின் பிரதிபிம்பம் அதனுடன் இணைந்திருக்கும் வகையில் பார்ப்பவரின் விழி அமைந்திருக்கவும்.



படம் 34.
கண் வெவ்வேறு இடங்களில் உள்ள பொழுது பியூரெட்டின் காட்சிப் பதிவுகள்

பியூரெட்டிலிருந்து திரவத்தை மிக வேகமாக இறங்க விடக்கூடாது. அப்படிச் செய்தால் உள்பக்கங்களில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் திரவம் இறங்குவதற்கு நேரமில்லாமல் போய், அளவிட்ட பருமன் பிழைபட்டுவிடும். இதே காரணத்திற்காக, தரம் பார்த்து

முடிந்தவுடன், காட்சிப்பதிவு செய்வதற்கு முன்னால் சுமார் 30 வினாடிகளாவது பொறுத்திருக்கவேண்டும்.

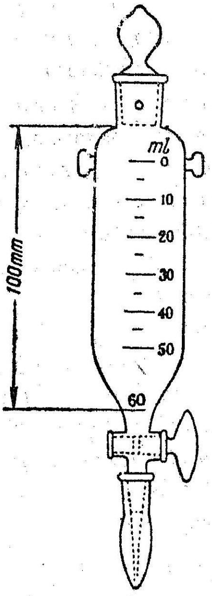
ஒவ்வொரு தடவையும் தரம் பார்ப்பதற்கு முன்னால், பியூரெட்டிலுள்ள திரவத்தின் அளவு பூஜ்யத்திலிருக்கும்படி பார்த்துக்கொள்ளவும். அதாவது, பியூரெட்டின் அதே பகுதி ஒவ்வொரு தடவையும் பயன்படும்படி பார்த்துக்கொள்ளவும். பியூரெட்டிலுள்ள அளவுக் கோடுகளிலுள்ள பிழைகளைச் சரியீடு செய்ய இதுதான் சரியான வழியாகும்.

துல்லியமான தரம் பார்க்கும் முடிவுகளை அடைவதற்குத் தரம் பார்க்கும் கரைசலின் பருமனைவிட, பியூரெட்டின் பரும அளவு குறைந்திருக்கக் கூடாது. அதே நேரத்தில் அது மிகக் குறைவாகவும் இருக்கக்கூடாது. (10 மி. லிட்டருக்குக் குறையாமலிருக்கவும்). முதாவது வகையானால் பியூரெட்டை இரு முறை கரைசலைக் கொண்டு நிரப்பவேண்டுமாகையால், காட்சிப் பதிவு எண்ணிக்கைகளையும் இரட்டிப்பாக்கி, துல்லியத்தை வெகுவாகப் பாதித்து விடுகிறது. இரண்டாவது வகையானால், காட்சிப் பதிவு செய்யும்பொழுது உண்டாகும் தவிர்க்க முடியாத பிழைகள் மொத்தப் பருமனில் அளவுக்குமீறிய தொடர் விகித சமமாக அமைந்துவிடும். எடுத்துக்காட்டாக, மொத்தப் பருமன் 20 மி.லி. ஆனால், காட்சிப்பதிவுப் பிழை 0.02 மி.லி. எனக் கொண்டால், பிழையினளவு 0.1% ஆகும். ஆனால், மொத்தப் பருமன் 1மி.லி. ஆனால். பிழையினளவு 1% ஆகிவிடும். தரம் பார்க்கும் கரைசலின் பருமன் சுமார் 20—30 மி.லி. இருக்கும்படி, தரம் பார்க்க வேண்டிய கரைசலின் பருமன், அடர்வு ஆகியவற்றை அமைத்துக் கொள்வதுதான் தரம் பார்த்தலின் பொதுவான நோக்கமாகும்.

மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ள சாதாரண பியூரெட்டைத் தவிர, நிறுக்கும் பியூரெட்டுகளும் சில வேளைகளில் பயன்படுகின்றன (படம் 35). இம் மாதிரியான பியூரெட்டுகளைக் கொண்டு, தரம் பார்த்தலில் பயன்படும் கரைசலின் பருமனைக் காண்பதற்கு மாறாக, தரம் பார்ப்பதற்கு முன்னும் பின்னும் பியூரெட்டின் எடைகளைக் கண்டு, அதிலிருந்து கரைசலின் எடை காணப்படுகிறது. சாதாரண பியூரெட்டைக் காட்டிலும் இங்கு முடிவின் துல்லியம் அதிகமென்பது உண்மைதான். எடுத்துக்காட்டாக, சாதாரண பியூரெட்டைக் கொண்டு 0·01 மி.லி. திட்பத்துடன் 30 மி.லி. பருமனை அளந்தறிய முடியாது. ஆனால், நிறுக்கும் பியூரெட்டைக் கொண்டு இதை வெகு எளிதில் செய்யலாம்.

ஆகவே, பரும அளவீடுகளில் திட்ப அளவு நிறுக்கும் பியூரட்டானால் 0·01% எனவும், சாதாரண பியூரெட் ஆனால் 0·1% எனவும் தெரிகிறது. இருப்பினும், நிறுக்கும் பியூரெட்டைக் கொண்டு வேலை செய்யும் பொழுது நீண்ட நேரம் செலவாகும். ஆகையால், குறிப்பிட்ட உயர் திட்பமுள்ள முடிவு தேவையானால்தான் அவ்வகையான பியூரட்டைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

பிப்பெட்டுகள் : குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள கரைசலைத் துல்லியமாக அளந்தெடுப்பதற்குச் சாதாரணமாகப் பிப்பெட்டுகள் பயன்படுகின்றன. இவை நடுவில் குமிழைக்கொண்ட குறுகிய நீண்ட குழாய்களாகும் (படம் 36). பிப்பெட்டின் மேற்பக்கமுள்ள குறுகிய நீண்ட குழாயில் உள்ள கோடு வரை கரைசலை நிரப்புவது வழக்கம். 100, 50, 25, 20, 10 மற்றும் 5 மி.லி. அளவுகளில் பிப்பெட்டுகளின் பரும அளவு இருக்கும்படி செய்வது வழக்கம்.



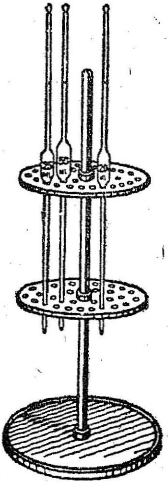
படம் 35. நிறுக்கும் பியூரெட்

படம் 36. பிப்பெட்டு

படம் 37. அளவீடு செய்த பிப்பெட்டு.

பிப்பெட்டிற்குள் கரைசலை எடுப்பதற்கு முன்னர், எண்ணெய்ப்பசை மற்றும் பிற மாசுகள் முழுவதும் போகும்வரை நன்கு கழுவவேண்டும். பிறகு உள்பக்கத்தில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் நீர்த்துளிகள் நீங்கும்பொருட்டு, அளந்தெடுக்க வேண்டிய கரைசல் பிப்பெட்டின் உள்புறத்தை நனைக்கும்படி இருமுறை செய்யவேண்டும். பிப்பெட்டின் மேற்புறத்தை வலது கையின் கட்டை விரலாலும் நடுவிரலாலும் பிடித்துக் கொண்டு,

அடிப்பாகத்தைக் கரைசலுக்குள் நன்ருக அமிழ்த்தவேண்டும் (இல்லாவிடின் உறிஞ்சும்பொழுது சிறிது திரவம் வாய்க்குள் புகுந்துவிடும்). பிறகு, திரவம் கோட்டிற்குமேல் 2 செ.மீ. வரும்வரை உறிஞ்சவேண்டும். ஆள் காட்டி விரலால் பிப்பெட்டின் மேல்பாகத்தை உடனே மூடவும். பிறகு, ஆள்காட்டிவிரலைச் சீராகத் தளர்த்தித் திரவம் சொட்டுச்சொட்டாக வெளியேறி. மேல் பிறைத்தளம் கோட்டிற்கு நேராக வரும்வரை பொறுத்திருக்கவும், முதலில் தயாராகவுள்ள பாத்திரத்தில் பிப்பெட்டின் நுனியை வைத்து ஆள்காட்டி விரலைத் தூக்கி, திரவம் முழுவதும் பாத்திரத்தில் இறங்கும்வரை பொறுத்திருக்கவும். முடிவில் பிப்பெட்டின் நுனியைக் குவளையின் உள்பக்கத்தைத் தொட்டுக் கொண்டிருக்கும்படி சுமார் இரண்டு மூன்று விஞடிகள் வைத்திருக்கவும். கடைசிச் சொட்டுத்திரவம் பிப்பெட்டின் நுனியில் ஒட்டிக் கொண்டிருப்பதைப் புறக்கணித்துவிட்டு வெளியில் எடுக்கவும். இக்கடைசித் துளியை ஊதி வெளியேற்றக்கூடாது. எப்படி இருப்பினும் பிப்பெட்டிலுள்ள கடைசித்துளித் திரவம்வரை வெளியேற்றவும் முடியாது. ஆனல், பிப்பெட்டில் தங்கி இருக்கும் அளவு எப்பொழுதும் ஒரே அளவாயிருத்தல் வேண்டும். மேற்குறித்த முறையில் பிப்பெட்டிலிருந்து திரவத்தை ஊற்றும் முறையை எப்பொழுதும் கையாண்டால் நோக்கம் நிறைவேறும். கடைசித் துளியை ஊதி வெளியேற்றனுல் ஒவ்வொரு தடவையும் ஊதும் விசை மாறுபடுமாகையால், வெளியேற்றப்படும் அளவும் மாறுமென்பது தெளிவாகிறது.



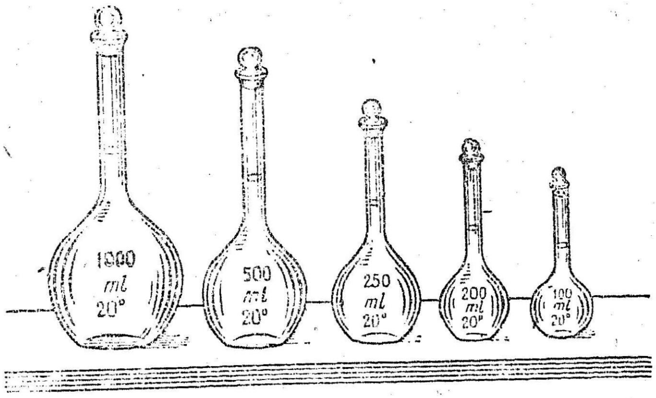
படம் 38. பிப்பெட்டுத் தாங்கி

சாதாரண பிப்பெட்டுகளைத் தவிர, அளவுக் கோடுகள் பொறிக்கப்பட்ட பிப்பெட்டுகளும் (படம் 37) சில வேளைகளில் பயன்படுகின்றன. அவை, ப்யூரெட்டைப் போன்று உருவ அமைப்பும், அளவு கோடுகளையும் கொண்டிருக்கின்றன.

முடிவில் பிப்பெட்டுகளைக் கழுவி அவற்றிற்காக உள்ள தாங்கியில் (படம் 38) வைக்கவும். அவற்றின் வாயை, சோதனைக் குழாய் அல்லது பஞ்சு ஆகியவற்ருல் தூசு புகாதபடி மூடி வைக்க வேண்டும்.

அளவுக் குடுவைகள்: கரைசலைக் குறிப்பிட்ட அளவு பருமனுக்கு நீர்ப்பதற்கு அளவுக் குடுவைகள் (படம் 39) பயன்படு

கின்றன. அளவறி கரைசல்கள் தயாரிப்பதற்கும், பிப்பெட்டுகள் மூலமாக எடுத்துத் தரம்பார்ப்பதற்கும் இக் குடுவைகளிலுள்ள



படம் 39. அளவுக் குடுவைகள்

திரவத்தைப் பகுதிபகுதியாக எடுப்பது வழக்கம். ஆகவே, பிப்பெட்டையும், பியூரெட்டையும் போலல்லாமல், அளவுக் குடுவைகள் குறிப்பிட்ட அளவு திரவத்தை அளந்துவிடும் பாத்திரமாக இல்லாமல், கரைசலைக் கொண்டு நிற்கும் பாத்திரங்களாக விளங்குகின்றன.[1]

அளவுக் குடுவை என்பது, நீண்ட குறுகிய கழுத்தை உடைய குடுவையாகும். கழுத்தைச் சுற்றியுள்ள கோடு எவ்வளவுத் தூரம்வரை திரவத்தை நிரப்பலாமென்பதைக் காட்டும்.

பயன்படுத்துவதற்கு முன்னால், மற்றெல்லா அளவுப் பாத்திரங்களையும் போலவே, அளவுக் குடுவைகளையும் நன்கு கழுவவேண்டும். குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள கரைசலைப் பருமப்பெருக்கு செய்தற்கு அளவுக் குடுவைகள் பயன்படுவதால், பியூரெட்டுகள் பிப்பெட்டுகள் ஆகியவற்றின் உள்பக்கம் நனையும்படி கரைசலை விட்டுச் சுற்றுகிற மாதிரி, அளவுக் குடுவை செய்யக்கூடாது,

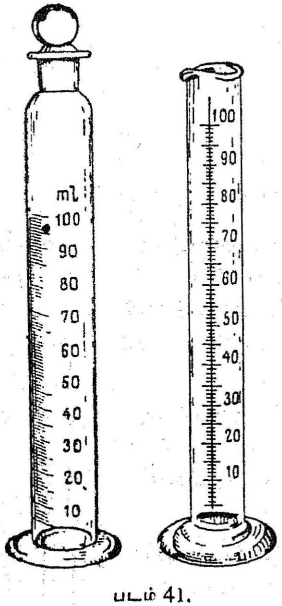
படம் 40. சொட்டும் பிப்பெட்டு

அளவுக் குடுவையின் வாயில் ஒரு புனலை வைத்து அதன் வழியாகத் திரவத்தை ஊற்றவேண்டும்.

1 குறிப்பிட்ட அளவு கரைசல்களை அளந்துவிடும் பாத்திரங்களாகவும் அளவுக் குடுவைகள் பயன்படுகின்றன. ஆனால், பழக்கத்தில் அவை அவ்வாறு பயன் படுத்தப்படுவதில்லை.

கடைசியில், ஒரு சொட்டும் பிப்பெட்டு வழியாக ஊற்றவேண்டும் (படம் 40). சொட்டும் பிப்பெட்டிலிருந்து சொட்டுச்சொட்டாகத் திரவத்தைவிட்டு, பிரைத்தளம் வரை திரவமட்டம் வரும்வரை பொறுத்திருக்க வேண்டும். கோட்டின் முன்பக்கம் பின்பக்கத்தை மறைக்கும்படி, குடுவையின் கோட்டிற்கு நேராக விழியை வைக்கவும்.

அளவை உருளைகள் (படம் 41): பருமனறி பகுப்பாய்வுக்குத் தேவையான திட்பத்துடன் பரும அளவீடுகளுக்கு, அளவை உருளைகள் பொருத்தமானவையல்ல. ஆகவே, முடிவைக் கணக்கிடுதலுக்குத் தேவையில்லாத பலவகைப்பட்ட துணைவினைப் பொருள்களை அளந்து எடுப்பதற்கு இப் பாத்திரங்கள் பயன்படுகின்றன.



படம் 41.
அளவு உருளைகள்

ஒவ்வோர் அளவைப் பாத்திரத்திலும் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் அளவீடு குறிப்பிடப்படுகிறது (பாத்திரத்தின் மேல் குறிப்பிடப்பட்டிருக்கும்). சாதரணமான வெப்பநிலை 20° செ. எனக் கொள்ளப்படுகிறது. ஒரு பாத்திரத்தின் மேல் குறிப்பிட்டிருக்கும் வெப்பநிலையில் தான் அப் பாத்திரத்தின் குறிப்பிட்ட பருமன், அதன் பருமனுக்குச் சமமாயிருக்கும். ஆகவே, துல்லியமாகச் செயல்படுத்தும் சோதனைகளில் கரைசல்களின் வெப்பநிலையை 20° செ.க்கு கொண்டுவரவேண்டும். இருப்பினும் சாதாரணமான சோதனைகளில் ஒரு சில டிகிரி வெப்பநிலை மாறுபட்டிருந்தால், அதனால் குற்றமில்லை. மிகுந்த வேறுபாடு வெப்பநிலையிலிருந்தால், அது பிழையுண்டாக்கும். ஆகவே, அளக்கவேண்டிய கரைசலின் வெப்பநிலையைச் சாதாரண வெப்பநிலைக்கு முதலில் கொண்டுவரவேண்டும்.

53. அளவுப் பாத்திரங்களை அளவுத் திருத்தம் செய்தல் (Calibration of Measuring Vessels)

அளவுத் திருத்தம் செய்யும்பொழுது சில தவிர்க்க முடியாத பிழைகள் ஏற்பட்டு விடுமாகையால், அளவுப் பாத்திரங்களின்

பரும அளவு அவற்றின்மேல் குறிப்பிட்டிருந்த போதிலும், உண்மையில் அக் குறிப்புகளை விட்டுச் சற்று விலகியிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, அளவுப் பாத்திரங்களுக்கு $\frac{0.13}{\sqrt{V}}$ எனவும் பிப்பெட்டுகளுக்கு $\frac{0.5}{\sqrt{V}}$ எனவும், பொதுவாக ஒத்துக் கொள்ளப் பட்ட விதிகளின்படி உள்ள பிழைகளின் அளவுகளாகும். இங்கு V என்பது, பாத்திரத்தில் குறிப்பிட்ட பரும அளவு ஆகும். உண்மையில், இப் பாத்திங்களைத் தொழிற் சாலையில் உற்பத்தி செய்யும்பொழுது, இவற்றைவிட அதிகமான அளவுக்குப் பிழை கள் எவருக்கும் தெரியாமல் புகுந்து விடுவதற்கு வாய்ப்புகள் இருக்கின்றன. ஆகவே, சில வேளைகளில் (பிரிவு 54) பிழையுள்ள பாத்திரங்களைக் கொண்டு பிழையற்ற முடிவுகளைக் காணலா மெனினும், பகுப்பாய்வாளர் ஒவ்வோர் அளவுப் பாத்திரத் தையும் அதனதன்மேல் குறிப்பிட்டுள்ள பரும அளவுக்குச் சமமான திரவத்தைக் கொள்ளுமா என நன்கு சோதிக்க வேண்டும். அளவு, திருத்தம் செய்யும் பொழுதும், சோதிக்கும் பொழுதும் ஒரு பாத்திரம் கொள்ளும் நீரின் எடையிலிருந்து அப் பாத்திரத்தின் பருமனளவைத் தீர்மானிப்பது வழக்கம். இதற்குப் பல திருத்தங்கள் செய்யவேண்டியதாயிருக்கும்.

1. அதனுடைய எடையிலிருந்து நீரின் பருமனைக் காண வேண்டுமானால், அதனுடைய வெப்பநிலை சுமார் 4° செ. ஆக இருத்தல்வேண்டும். ஆனால், பிற வெப்ப நிலையில்தான் அளவுத் திருத்தம் செய்ய நீரைப்பயன்படுத்துகிறோம். ஆகவே, வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து நீரின் அடர்த்தி மாறுவதை A என்னும் திருத்தத்தால் குறிப்பிடுவோம்.

2. சோதனையில் பயன்படுத்தப்படும் எடைகளின் பருமனை விட, நீரின் பருமன் மிகமிக அதிகமாயிருக்கும். ஆர்க்கிமெடீஸ் தத்துவத்தின்படி எடைகள், நீரைவிடக் குறைவாகக் காற்றில் எடையை இழக்கும். ஆகவே, காற்றில் எடை போடும்பொழுது உண்டாகும் பிழைக்கு B என்னும் திருத்தம் செய்யப்படுகிறது.[1]

3. அளவுப் பாத்திரத்தின் பரும அளவு 20° செ. வெப்ப நிலையில் தெரிந்திருக்க வேண்டும். ஆனால், அது வேறு ஒரு வெப்ப நிலையில் காணப்படுகிறது. ஆகவே, வெப்பநிலையைப்

1 9ஆவது பிரிவில் இத்திருத்தத்தைக் கணக்கிடுவது காட்டப்பட்டிருக்கிறது.

பொறுத்து பாத்திரத்தின் பருமஅளவு மாறுவதைக் குறிக்க C என்னும் திருத்தம் தேவைப்படுகிறது.[1]

ஒரேவழியாக இத் திருத்தங்கள் எல்லாம் கணக்கிடப்பட்டு IV அட்டவணையில் கொடுப்பட்டிருக்கின்றன.

அட்டவணை 4

அளவுப் பாத்திரங்களைத் திருத்தம் செய்தல்

வெப்பநிலை °செ.	திருத்தம் A கி	திருத்தம் B கி	திருத்தம் C கி	திருத்தங்களின் கூட்டுத் தொகை A+B+C	1000—(A+B+C
15	0·87	1·07	0·13	2·07	997.93
16	1·03	1·07	0·10	2·20	997.8)
17	1·20	1·07	0·08	2 35	997.65
18	1·38	1·06	0·05	2·49	997.51
19	1·57	1·06	0·03	2·66	997.34
20	1·77	1·05	—0·00	2·82	997·18
21	1·98	1·05	—0·03	3·00	997·00
22	2 20	1·05	—0·05	3·20	996·80
23	2·43	1·04	—0.08	3·39	996·61
24	2·67	1·04	—0·10	3·61	996 39
25	2·92	1·03	—0·13	3·82	996·18
26	31·8	1·03	—0·15	4·06	995·94
27	3·45	1·03	—0·18	4·30	995 70
28	3·73	1·02	—0·20	4·55	995·45
29	4·02	1·02	—0·23	4·81	995·19
30	4·32	1·01	—0·25	5·08	994·92

பலவகைப்பட்ட அளவுப் பாத்திரங்களைத் திருத்தம் செய்யும் முறைகளை இங்கு விரிவாக ஆராய்வோம்.

அளவுக் குடுவைகளை அளவுத் திருத்தம் செய்தல்: 250 மி.லி. என்று குறிக்கப்பட்டுள்ள ஓர் அளவுக் குடுவையை அளவுத் திருத்தம் செய்வதாகக் கொள்வோம். குடுவையை நன்றுகக் கழுவி விட்டு உலர்த்தி, ஒரு சாதாரணத் தராசின் இடப்புறத் தட்டில் வைக்கவும். அதே தட்டில் 250 கி. எடைகளையும் வைக்கவும். பொருத்தமான எடைகளை மறுதட்டில் வைத்து (ஈயக் குண்டுகள், வேறொரு பெட்டியிலிருந்து எடைகள் முதலியன) சமன் செய்யவும். இதைச் செய்து முடித்தவுடன்

2 கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டில் இத் திருத்தம் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. $V_{20} = V_t + 0{\cdot}000025\ V_t(20-t)$, இங்கு V_{20}, V_t என்பன 20°, t° வெப்பநிலைகளில் பாத்திரத்தின் பருமஅளவுகளாகும். 0·000025 என்பது, கண்ணாடியின் பருமப் பெருக்க எண் ஆகும்.

சமன் செய்யும் பொருள்களைத் தொடாமல், இடப்புறமுள்ள எடைகளையும் பாத்திரத்தையும் எடுக்கவும். குடுவையின் கோடு வரை நீரைவிட்டு நிரப்பி, வெளிப்புறத்தைத் துணியால்துடைத்து விட்டு, நீர் மட்டத்திற்குமேல் உள்புறத்தில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் நீரைக் கண்ணாடிக் குச்சியில் வடிதாளைச் சுற்றி ஒற்றி எடுத்துவிடவும். பிறகு, குடுவையை இடப்புறத்தட்டில் வைத்து, இடப்புறம் அல்லது வலப்புறம் ஆகிய எந்தத் தட்டிற்குத் தேவையோ அத் தட்டில் சிறு எடைகளை வைத்து இரு தட்டுகளையும் சமன் செய்யவும்[1]. 0·45 கிராம் எடை இடது தட்டில் வைத்ததாகக் கொள்வோம். அதாவது, குடுவையிலுள்ள நீரின் எடை முதலில் இத் தட்டில் வைத்த எடையைக் காட்டிலும் 0·45 கி. குறைவானது எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, நீரின் எடை 250−0·45=248·55 கி. ஆகும். 20° செ. வெப்பநிலையில் குடுவையின் பரும அளவு துல்லியமாக 250 மி.லி. ஆக இருக்குமானால், அதே சூழ்நிலைகளில் இந்த எடை எவ்வளவு இருக்குமென்பதை எளிதில் கணக்கிட்டு விடலாம். குடுவையிலிட்ட நீரின் வெப்பநிலை 24° செ. எனக் கொள்வோம். IVஆவது அட்டவணையின் கடைசிப் பகுதியில் இவ் வெப்பநிலைக்குப் பொருத்தமான எண், 996·39 எனக் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. 20°செ. வெப்பநிலையில் 1லிட்டர் எனக் குறிக்கப்பட்டுள்ள எந்தக் கண்ணாடிப் பாத்திரமாயினும் சரி அதிலுள்ள நீரை 24.° செ. வெப்ப நிலையில் காற்றில் நிறுத்தால் கிடைக்கும் எடையின் அளவு இந்தத் தொகையாகும். 250 மி.லி. பரும அளவுக்கு,

$$\frac{996 \cdot 39}{4} = 249 \cdot 10$$ கி. எனத் தெரிகிறது. உண்மையில் கண்ட எடை 249·55 கி. ஆகும். இதைவிட 0·45 கி. அதிகமாயுள்ளது. அதாவது, குடுவையின் பரும அளவு,250 மி·லி. ஐ விட, 0·45 மி.லி. அதிகமாகும். அதாவது, அதன் பரும அளவு 250·45 மி.லி. ஆகும்.[2]

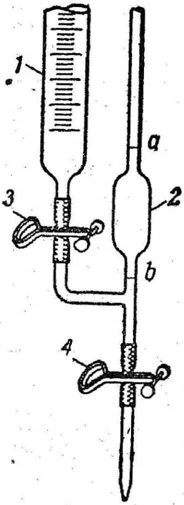
பிப்பெட்டுகளை அளவு திருத்தம் செய்தல்: காய்ச்சி வடித்த நீரின் வெப்பநிலையை அளந்து, பிப்பெட்டின் கோடு வரை அந் நீரை உறிஞ்சவும். எடை கண்டு கொள்ளப்பட்ட எடைபோடும் சீசாவில் பிப்பெட்டிலுள்ள நீரைச் சீராக விடவும். பின்னல்

1 இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் முறை (பிரிவு–3) யில் எடை காணப்படுகிறது. தராசின் புஜங்களின் நீளம் சமமயில்லாமலிருப்பதால் உண்டாகும் பிழையைப் போக்க இம்முறைகையாளப்படுகிறது.

1 இதே கணக்கீட்டை வேறு வழியிலும் செய்யலாம். கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் சூழ்நிலைகளில் 1மி.லி. நீரின் எடை எவ்வளவோ, அத்தொகையால் சோதனை வழியாகக் கண்ட நீரின் எடையை (249.55கி) வகுத்து முடிவை அடையலாம். இவ்வெடை 999.59கி.-ல் டங்கு ஆகும். அதாவது, 0·99959 கி ஆகும்.

பார்க்கப்போகும் வழிமுறைகளிலும் பிப்பெட்டை இங்குப் பயன் படுத்திய மாதிரியே பயன்படுத்தவும். 52ஆவது பிரிவில் விவரிக்கப் பட்ட எல்லா விதிகளையும் பின்பற்றவும், குறிப்பாக, பிப்பெட்டில் தங்கியுள்ள கடைசித் துளியை ஊதி வெளியேற்றக் கூடாது. எடைச் சீசாவைப் பிறகு மூடிவிட்டு எடை போடவும். காலி சீசாவையும், நீருள்ளதையும், 0.001கி. திட்ப அளவுள்ள பகுப் பாய்வுத் தராசில் நிறுக்கவும். சோதனையைக் குறைந்தது மூன்று முறையாவது செய்து, சராசரி முடிவை எடுக்கவும். அளவுக் குடுவைகளுக்கு விவரித்தபடியே, பிப்பெட்டுகளின் பரும அளவையும் கணக்கிடல் வேண்டும்.

பியூரெட்டுகளை அளவுத் திருத்தம் செய்தல் : பல தரப்பட்ட அளவுக் கோடுகளின் இடையில் உள்ள நீரின் பலமுறை கண்ட எடையைக் கொண்டு, அல்லது, பியூரெட்டுடன் பொருத்தப்பட்டுள்ள தனிச் சிறப்புடைய பிப்பெட்டைக் கொண்டு, பியூரெட்டின் பரும அளவு சரி பார்க்கப்படுகிறது. முதலில் கூறிய முறை, பிப்பெட்டுகளை அளவுத் திருத்தம் செய்வதற்குச் சற்று முன்னால் விவரித்த முறையைப் போன்றதாகும். 0·5மி.லி. 0·10மி.லி. போன்று 0·50 மி.லி. வரை பியூரெட்டிலுள்ள நீரை, முன்பே நிறுக்கப் பட்ட எடை சீசாவில் விட்டு, ஒவ்வொரு முறையும் 0.001கி. திட்ப அளவுக்கு எடை காணவேண்டும். நீரின் வெப்பநிலையிலிருந்தும், எடையிலிருந்தும் அதன் பருமனைக் கணக்கிட வேண்டும். இதைக் கொண்டு திருத்த அட்டவணை தயார் செய்து பியூரெட்டைப் பயன் படுத்தும் பொழுது இம்முடிவுகளை எடுத்துக் கொள்ளலாம்.



படம் 42. பியூரெட்டுகளை அளவுத் திருத்தம் செய்யப் பயன் படும் பிப்பெட்டு
(1) பியூரெட்டுகள்
(2) பிப்பெட்டு
3,4 பிடிப்பு ஊக்கு

இரண்டாவது முறையில் 42ஆவது படத்தில் காட்டியபடி 1 என்னும் பியூரெட்டுடன் 2 என்னும் சிறப்புப் பண்புடைய பிப்பெட்டைப் பொருத்தவும். a மற்றும் b என்னும் கோடுகளுக் கிடையேயுள்ள பருமனிலிருந்து வெளியேறும் நீரை நிறுத்து, இப் பிப்பெட்டைத் துல்லியமாக அளவுத் திருத்தம் செய்யவும். பகுப்பாய்வுத் தராசில் சுமார் 0.001கி. திட்ப அளவு வரை, இரண்டு மூன்று தடவைகளாவது நிறுத்து முடிவு காணவும்.

பிப்பெட்டின் துல்லியமான பரும அளவைக் கண்ட பிறகு அதிலுள்ள நீர் மட்டத்தை b, கோடுவரை இருக்கும்படி சரிப் படுத்தி, அதே நேரத்தில் பியூரெட்டில் பூஜ்யக்கோட்டில் நிற்கும் படி வைக்கவும். பிறகு 3 என்னும் இடுக்கியைத் திறந்து, a என்னும் கோடுவரை பிப்பெட்டில் நீரை நிரப்பவும். பியூரெட்டில் காட்சிப்பதிவு செய்துகொண்டு, b என்னும் கோடு வரை நீரை 4 என்னும் இடுக்கியைத் திறந்துவிட்டு; ஒரு குடுவை யிலாவது, குவளையிலாவது பிடிக்கவும். பியூரெட்டின் அடிமட்டப் பிரிவுக் கோடுவரை நீர் வரும்வரை இப்படித் திரும்பத் திரும்பச் செய்யவும். பியூரெட் காட்சிப் பதிவுகளை அவற்றிற்குப் பொருத்தமான பரும அளவுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவும் (எத்தனைத் தடவை பிப்பெட்டைப் பயன்படுத்தி நீர் ஊற்றப் பட்டதோ, அவ் வெண்ணையும் பிப்பெட்டின் பருமனையும் பெருக்கவும்). திருத்தங்களைக் கொண்ட அட்டவணை தயார் செய்யவும் இது, V ஆவது அட்டவணையாகக் கொடுக்கப்பட் டிருக்கிறது. இவ் வட்டவணையிலுள்ள பியூரெட் காட்சிப் பதிவு களைத் திருத்தி, VI அட்டவணை கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. இந்தப் பியூரெட்டைப் பயன்படுத்த VI அட்டவணை உதவியா யிருக்கும். கண்டுபிடித்த முடிவுகளைக் கொண்டு திருத்த வரை கோடு வரைந்து அதையும் பயன்படுத்தலாம்.

அட்டவணை 5.

பியூரெட் அளவு திருத்தம் செய்தல்

பிப்பெட்டால் அளந் தெடுத்த தடவைகள்	பருமன் மி.லி.		வேறுபாடு $V_2—V_1$
	பியூரெட்டால் அளந்தது V_1	பிப்பெட்டால் அளந்தது V_2	
1	2·02	1·99*	—0·03
2	4·00	3·98	—0·02
3	5·99	5·97	—0·02
4	7·97	7·96	—0·01
5	9.91	9·95	+0·01
			etc.

அட்டவணை 6.

பியூரெட் திருத்தங்களின் அட்டவணை

பியூரெட்டின் காட்சிப் பதிவுகள் மி. லி.	திருத்தங்கள் மி.லி.
2	—0·03
4	—0·02
6	—0·02
8	—0·01
10	+0·01
	etc.

1 V அட்டவணையில், 1.99 என்னும் எண் V_2 என்னும் பிப்பெட்டின் திருத்தப் பட்ட பருமனாகும். இவ் வரிசையிலுள்ள பிற எண்களெல்லாம், இந்தப் பருமனை பிப்பெட் எத்தனைத் தடவை நிறைய வைத்து ஊற்றிவைக்கப்பட்டதோ அந்த எண்ணால் பெருக்கிக் கிடைத்த முடிவுகளாகும். ஆகவே, 9·95 = 1·99 × 5 ஆகும் அதைப்போல் பிற.

54. அளவறி கரைசல்களைத் தயாரித்தல் (Preparation of Standard Solutions)

அளவறி கரைசல்கள் என்பன, துல்லியமாகத் தெரிந்த அடர்வுள்ள கரைசல்கள் ஆகும். அளவறி கரைசல்களைத் தயாரிப்பதற்கு இரண்டு முறைகள் உள்ளன.

1. ஒரு பகுப்பாய்வுத் தராசைப் பயன்படுத்தி, தேவையான பொருளை நிறுத்தெடுத்து, அளவுக் குடுவையில் கரைத்து, நீரைக் கொண்டு கோடு வரும்வரை நிரப்பவும். நிரப்பும்பொழுது கரைசலை நன்கு குலுக்கவும். கரைந்திருக்கும் பொருளின் எடை (g) உம் கரைக்கப் பயன்படும் நீரின் பருமன் (V) உம் தெரிந்திருப்பின், கரைசலின் தரத்தைக் கணக்கிடல் எளிது. அதன் அளவாவது,

$$T = \frac{g}{V} \text{ கி./மி.லி. ஆகும்.}$$

இவ் வகையில் தயாரித்த அளவறி கரைசல்களுக்கு அடிப்படை அளவறி கரைசல்கள் எனப் பெயர்.

இவ் வகையில் அளவறி கரைசல்களைத் தயாரிப்பது பல வேளைகளில் சாத்தியமாவதில்லை. NaOH, HCl போன்ற பொருள்களின் அளவறி கரைசல்களைத் தயாரிப்பதற்கு இம்முறை பயன்படாது. உண்மையில், HCl கரைசலின் துல்லியமான அடர்வு எப்பொழுதுமே தெரிவதில்லை. ஆகவே, அக் கரைசலின் துல்லியமான எடையை எடுத்துக்கொண்டபோதிலும், அதிலடங்கி இருக்கும் HCl-ன் எடையைக் கணக்கிடுவது இயலாத காரியம். இதே போன்று, NaOH உம், காற்றிலிருந்து CO_2 ஐயும், H_2O ஐயும் உறிஞ்சி எடை மாறுகிறது. ஆகவே, ஒரு நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட NaOH மாதிரியில் எவ்வளவு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு உள்ளது எனத் தெரியாது.

இந்த எடுத்துக்காட்டுகளின்படி பார்த்தால், கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் விதிகளுக்குட்படும் பொருள்களைத்தான் மேலே விவரித்த முறையில் அளவறி கரைசலைத் தயாரிக்கப் பயன்படுத்தலாமெனத் தெரிகிறது.

பொருள் வேதிச் சுத்தமாயிருத்தல் வேண்டும்: அதாவது, பகுப்பாய்வுத் திட்ப அளவைப் பாதிக்குமளவுக்கு மாசுப் பொருள்கள் இருக்கக்கூடாது (0·05–0·1% மேல் போகாமல்).

பொருளின் அமைப்பு அதன் வாய்பாட்டிற்கு ஒத்திருத்தல் வேண்டும்: எடுத்துக்காட்டாக, நீருள்ள படிகத்திலுள்ள நீரின்

அளவு; வாய்பாட்டில் காட்டியுள்ள அளவுக்குச் சமமாயிருக்க வேண்டும்.

திடநிலையிலும், கரைசலிலும் பொருளை விட்டு வைத்திருந்தால் நிலைப்புத் தன்மை பெற்றிருக்கவேண்டும். இல்லாவிடின் அதன் அமைப்பு வாய்பாட்டுக்குப் பொருத்தமாயிராது.

பொருளின் கிராம் சமான எடை எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிக மாயிருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு நல்லது. அப்படி இருந் தால், கரைசலின் அடர்வு (நார்மாலிட்டி) உயர்ந்திருக்கும்.[1]

இவ் விதிகளுக்குட்படும் பொருள்களை அடிப்படைப் பொருள் கள் எனப்படும். ஏனெனில், மற்றெல்லாப் பொருள்களும் இதன் அடிப்படையில்தான் அளவிடப்படுகின்றன.

2. மேற்சொன்ன எல்லா விதிகளையும் ஒரு பொருள் சார்ந் தில்லாவிடில், சற்றேறக்குறைய தேவையான நார்மாலிட்டி உள்ள கரைசலை முதலில் தயார் செய்யவேண்டும். அதே நேரத்தில், முன்பு விவரித்த மாதிரி, ஏதாவது ஒரு பொருத்தமான அடிப்படைப் பொருளைக்கொண்டு அளவறி கரைசலைத் தயாரிக்க வேண்டும். ஒன்றை மற்றொன்றுடன் தரம்பார்த்து, உத்தேச மான அடர்வு தெரிந்த கரைசலின் துல்லியமான அடர்வைப் பிறகு கணக்கிடவும். அடிப்படை அளவறி கரைசலின் அடர்வு தெரியுமாதலால், இக் கணக்கிடுதல் எளிதாகிறது. எடுத்துக் காட்டாக, சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் அடர்வை ஆக்ஸாலிக் அமிலக் கரைசலுடன் தரம்பார்த்துக் கணக்கிட்டு விடலாம். ஆக்ஸாலிக் அமிலமென்பது, திரும்பப் படிகமாக்கல் முறையில் வேதிச் சுத்தமுள்ள படிகங்களாகக் கிடைக்கும் பொரு ளாகும். அதன் அடர்வை, அதன் வாய்பாட்டிலிருந்து துல்லிய மாகக் கணக்கிட்டுவிடலாம். ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் அடர்வை எடுத்துக்கொண்டு ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் எடையைக் கரை சலின் பருமனால் வகுத்து அடையலாம். தரம் பார்த்தல் வழியாக ($NaOH$ ஐப் போன்று) அல்லது எடையறி பகுப்பாய்வு வழியாக அடர்வு காணப்படும் அளவறி கரைசலின் பெயர் அளவறியப் பட்ட கரைசல் என்பதாகும்.

மேலே கொடுத்துள்ள விவரங்களின்படி, அடிப்படைப் பொருள்களின் முக்கியத்துவம், பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் எத்தகையது எனத் தெரிகிறது. மேலுள்ள விதிகளை எவ்வளவுக்

1 55 ஆவது பிரிவில் சமான எடைக்கும் நார்மாலிட்டிக்கும் உள்ள தொடர்பு விவரிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

கெவ்வளவு அடிப்படைப் பொருள்கள் பின்பற்றுகின்றனவோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு, பகுப்பாய்வில் பயன்படுத்தப்படும் கரைசல்களின் அடர்வு துல்லியமாகவும் பகுப்பாய்வுப் பிழைகள் குறைவாகவும் இருக்கும்.

நடைமுறையில் கையாளப்படும் கரைசல்கள் எப்பொழுதுமே அடிப்படைப் பொருள்களை வைத்து அளவறிதல் செய்ய வேண்டுமென்பதில்லை எனத் தெரிகிறது. எடுத்துக்காட்டாக சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் அடர்வைப் பொருத்தமான அடிப்படை அளவறி பொருளை வைத்து அளவிட்ட ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை வைத்தும் கண்டுகொள்ளலாம். இம்முறை வசதியானது. ஏனெனில், குறைந்த அளவு அடிப்படை அளவறி பொருள்கள் தேவைப்படுவதால், அவற்றைச் சுத்திகரிக்கச் செலவிடும் நேரம் மீதமாகிறது. ஆயினும், இது சற்றுத் துல்லியம் குறைந்த முறையாகும். ஏனெனில், தனித்தனியாகத் தரம் பார்க்கும் முடிவைக் காண்பதில் உண்டாகும் பிழை ஒன்று கூடி விடுகிறது.

சில வேளைகளில், எடையறி பகுப்பாய்வுமூலம் கரைசல்கள் அளவறியப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, தெரிந்து எடையுள்ள HCl கரைசலுடன் $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்த்துக் கிடைக்கும் AgCl வீழ்படிவின் எடையிலிருந்து, தரம் பார்க்கப் பயன்படுத்தப்பட்ட HCl-ன் தரத்தைக் கணக்கிட்டு விடலாம். அவ்வாறே H_2SO_4 கரைசலின் தரத்தைக் காண முற்படும்பொழுது, அதன் குறிப்பிட்ட பருமனுடன் $BaCl_2$ ஐச் சேர்த்து, வீழ்படிவான $BaSO_4$ ஐ நிறுக்கலாம். இவ்வாறே இன்னும் பலவாம்.

முடிவாக, இயற்கைப் பொருள்களையும் தொழிற்சாலைப் பொருள்களையும் பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுது அடிப்படைப் பொருள்களை விட்டு, அளவறி மாதிரிப் பொருள்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அளவறியப்படவேண்டிய தனிமத்தைக் குறிப்பிட்ட அளவு தன்னுள்ளடக்கிய, பகுப்பாய்வு செய்ய வேண்டிய மாதிரிப் பொருளுக்கு, அளவறி மாதிரி எனப்பெயர். எடுத்துக்காட்டாக, எஃகிலுள்ள மாங்கனீசை அளவிடும்பொழுது, பயன்படுத்தப்படும் சோடியம் ஆர்சனைட்டுக் கரைசலையும், அளவு தெரிந்த மாங்கனீஸ் உள்ள அளவறி எஃகு மாதிரியில் குறிப்பிட்ட எடையளவு எடுத்து இரண்டையும் தரம் பார்த்துச் சோடியம் ஆர்சனைட்டு (Na_3AsO_3) அளவறியப்படுகிறது. வெண்கலத்திலுள்ள காப்பரை அளவிடும்பொழுது பயன்

படும் சோடியம் தையோசல்பேட்டுக் ($Na_2S_2O_3$) கரைசல்களைத் தெரிந்த அளவு காப்பர் கொண்ட அளவறி வெண்கல மாதிரிகளைக் கொண்டு அளவறியப்படுகிறது.

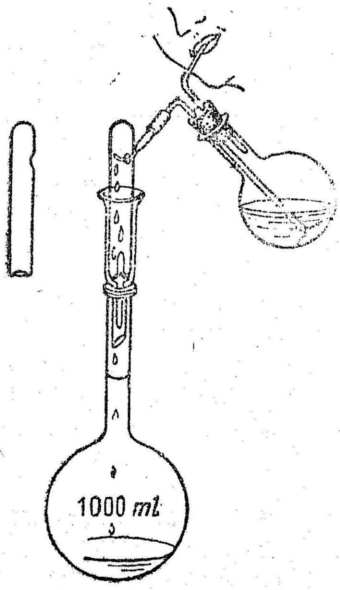
அளவறி மாதிரிகள் பயன்படுத்துவதற்கு வசதியாயிருக்கின்றன. ஏனெனில், தரம் பார்த்தலுக்கு முன்பு உள்ள எல்லாப் பகுப்பாய்வு வழிவகைகள் மற்றும் கரைசல்களிலுள்ள மாசுப் பொருள்கள் ஆகியவை, அளவறி ஆய்வுகளிலும் பகுப்பாய்வுகளிலும் வேறுபாடின்றி ஒன்றாயிருக்கின்றன. ஆகவே, பகுப்பாய்வு முடிவுகளை இவை பாதிப்பதில்லை. திட்பமும் உயருகிறது.

அளவறி மாதிரிகளைப் பயன்படுத்திக் கரைசல்களை அளவிடும் பொழுது, கீழ்க்கண்ட பருமனறி பகுப்பாய்வின் முக்கியமான அடிப்படை விதிகளில் ஒன்றை விளக்குகிறது. கூடியவரை, நடைமுறையில் பயன்படும் கரைசலை அளவறியும்பொழுது உள்ள சூழ்நிலைகளும், பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுதுள்ள சூழ்நிலைகளும் ஒத்திருக்கவேண்டும்.

அப்படியானால், இரண்டு இடங்களிலும் முறையான பிழை ஒன்றாகிவிடுவதால் முடிவைப் பாதிக்காது. எடுத்துக்காட்டாக, அதே பாத்திரங்களைக் கரைசலை அளவறிதலுக்குப் பயன்படுத்தினால், பிழையுடன் திருத்தம் செய்த குடுவையையும், பிப்பெட்டையும் பயன்படுத்தி, துல்லியமான பகுப்பாய்வு முடிவுகளை அடையலாம். ஆகவே, அளவுப் பாத்திரங்களைச் சோதிக்காமலும்கூட அவற்றைப் பயன்படுத்தலாமெனத் தெரிகிறது. ஆயினும் பிப்பெட்டோ அல்லது அளவுக் குடுவையோ உடைந்துவிட்டால், பகுப்பாய்வாளர், மீண்டும் கரைசலின் அளவறிய வேண்டும். இவ்வகையிலேற்படும் விபத்துகளினின்று பாதுகாத்துக் கொள்வதற்காகத்தான் அளவுப் பாத்திரங்கள் சரிபார்க்கப்படுகின்றன.

நடைமுறையில், கடைகளில் கிடைக்கும் 'ஃபிக்ஸனல்' வினைபொருள், அளவறி கரைசல்களைத் தயாரிப்பதற்கு அடிக்கடி பயன்படுகிறது. இவை துல்லியமாக நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட பலவகையான திடப்பொருள்கள் அல்லது அடைக்கப்பட்ட கண்ணாடிக் குமிழில் அளந்து வைக்கப்பட்டுள்ள அளவறி கரைசல்கள் ஆகும். ஒவ்வொன்றையும் ஒரு லிட்டர் நீரிற்கரைத்தால், 0.1N கரைசலைக் கொடுக்கும். ஃபிக்ஸனலிலிருந்து அளவறி கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு, கண்ணாடிக் குமிழிலுள்ள பொருளைச்

சற்றும் சிந்தாமல் ஒரு லிட்டர் அளவுக் குடுவையிலிட்டு, பொருளை நீர்விட்டுக் கரைத்து, மேலும் நன்கு குலுக்கி, நீரைக் குடுவையின் கழுத்திற்கு மேலுள்ள கோடுவரை விட வேண்டும். 43ஆவது படத்தில், கண்ணாடிக் குமிழிலுள்ள ஃபிக்ஸனல் பொருளை அளவுக் குடுவைக்கு மாற்றுவது எப்படி என்று காட்டப்பட்டிருக்கிறது. கண்ணாடிக் குமிழின் மெல்லிய அடிப்பாகத்தை உடைக்கும் வகையில், செங்குத்தாக நீட்டிக் கொண்டிருக்கும் குழாயை யுடைய புனலை அளவுக் குடுவையின் கழுத்தில் செருகவும். குமிழிலுள்ள பொருள் முழுவதையும் வெளியேற்றுவதற்கு, அதன் மேற்பக்கத்தில் ஒரு கண்ணாடிக் குச்சியைக் கொண்டு ஒரு சிறு துளையுண்டாக்கவும். கழுவு குடுவையிலிருந்து ஒரு பீச்சான் வழியாக நீர்த்தாரையைச் செலுத்தி, குமிழிலுள்ள



படம் 43. ஃபிக்ஸனலில் இருந்து அளவறி கரைசலைத் தயாரித்தல்.

பொருளைச் சுத்தமாகக் கழுவிவிட்டுக் கழுவுநீரை அளவுக் குடுவையில் சேரவிடவும். புனலை நீரால் கழுவிவிட்டு வெளியே எடுத்துவிடவும். குடுவையில் நீரைவிட்டு நன்கு கலக்கியபடியே கோடுவரை நிரப்பவும்.

இரண்டு வெவ்வேறு முறைகளில் தரம் பார்த்தலைச் செய்யலாம். அளவறிதலுக்கும், பகுப்பாய்வுக்கும் இம் முறைகள் பொருந்தும்.

1. *நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட பொருளை* (அளவறிய வேண்டியதாயினும் சரி, அல்லது பகுப்பாய்வு செய்வதாயினும் சரி) ஓர் அளவுக் குடுவையில் கரைத்து, நன்கு கலக்கிக்கொண்டே நீரை விட்டுக் கோடுவரை நிரப்பவும். குறிப்பிட்ட அல்லது தேவையான அளவு மாதிரிப் பொருளைக் கொண்ட கரைசலைப் பிப்பெட்டைக் கொண்டு தனித்தனியே எடுத்துத் தரம் பார்க்கவும். இதற்குப் பெயர் *பிப்பெட் முறையாகும்.*

2. மாதிரிப் பொருளின் தனித்தனிப் பகுதியை நிறுத்தெடுத்து, ஒவ்வொரு பகுதியையும் பொருத்தமான அளவு நீரில் கரைத்துக் கரைசல்கள் முழுவதையும் தனித்தனியே தரம் பார்க்கவும். இதற்குப் பெயர் தனித்தனி மாதிரி முறையாகும்.

தனித்தனி மாதிரி முறையில் பருமனை ஒருமுறை மட்டும் அளப்பதால் (ப்யூரெட்டைக் கொண்டு), மூன்றுமுறை பருமனை அளக்கும் பிப்பெட் முறையைவிடத் (அளவுக் குடுவையில், பியூரெட்டில் மற்றும் பிப்பெட்டில்) துல்லியமான முடிவு கிடைக்குமென நன்கு தெரிகிறது.[1] பிப்பெட் முறையின் முக்கியமான நன்மை என்னவெனில், அதைக் கொண்டு சமமான நிலையை எளிதில் காணலாம். ஏனெனில் ஒவ்வொரு முறையும் சரிசமமான பருமனில் கரைசல்கள் தரம் பார்க்கப் பயன்படுகின்றன. மேலும், இம் முறையில் நிறுப்பது குறைவாகையால், குறைந்த நேரத்தில் முடித்து விடலாம்.

55. கரைசல்களின் நார்மாலிட்டி—கிராம் சமமான எடை (Normality of Solutions: Gram-Equivalent)

பருமனறி பகுப்பாய்வில், அளவறி கரைசலின் அடர்வைத் தரச் சார்பாக அதாவது, ஒரு மி. லிட்டர். கரைசலிலுள்ள பொருளின் எடையைக் கிராமில் குறித்து வெளியிடுவது வழக்கம். அவற்றை நார்மாலிட்டியில் குறிப்பிடுவது மேலும் வசதியாயிருக்கும்.

ஒரு கரைசலின் நார்மாலிட்டி என்பது, ஒரு லிட்டர் கரைசலில் கரைந்துள்ள பொருளின் கிராம் சமான எடை அளவு எண் ஆகும்.

இங்குக் கொடுத்திருக்கும் வரையறையிலிருந்து பார்த்தால், நார்மாலிட்டி என்னும் கருத்து, கிராம் சமான எடை என்னும் கருத்துடன் நெருங்கிய தொடர்பு கொண்டிருக்கிறது. கிராம் சமான எடை என்னும் கருத்து, பருமனறிப்குப்பாய்வில் முக்கியப் பங்கு வகிப்பது நமக்குத் தெரியும். ஆகவே, இதை இன்னும் சற்று விரிவாக ஆராய்வோம்.

ஒரு பொருளின் கிராம் சமான எடை என்பது, குறிப்பிட்ட வினையில், ஒரு கிராம் அணு (அல்லது கிராம் அயனி) ஹைட்ரஜ

1 இருப்பினும், நிறுத்தெடுக்கக்கூடிய மாதிரியின் எடை மிகக் குறைவாயில்லாவிட்டால் தான் இந்த உண்மையாகும். அப்படி இல்லையெனில் நிறுக்கும் பொழுது உண்டாகும் சார்புள்ள பிழையின் அளவு உயர்ந்துவிடும்.

னுக்கு வேதிச் சமானமான அளவு அப்பொருளின் எடையை கிராமில் எழுதும் எண்ணாகும்.

கிராம் சமான எடையைக் காண்பதற்கு, வினையின் வேதிச் சமன்பாட்டை எழுதி, அவ் வினையில் ஒரு கிராம் அணு அல்லது கிராம் அயனி ஹைட்ரஜனுக்கு, எத்தனைக் கிராம் அப் பொருளின் எடை ஒத்திருக்கிறது. எனக் கணக்கிடவேண்டும். எடுத்துக் காட்டாக, கீழ்க்காணும் வேதிச் சமன்பாடுகளில்,

$$HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$$
$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

ஒரு கிராம் சமான எடை என்பது, ஒரு கிராம் மூலக் றெடை HCl (36·46 கி.). மேலும், ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை CH_3COOH (60·05 கி) ஆகும். ஏனெனில், இவைதான் ஒரு கிராம் அயனி ஹைட்ரஜனைக் கொடுக்கும், அமிலங்களின் எடைகளாகும். இங்கு ஹைட்ரஜன் அயனி, ஹைட்ராக்சைடு அயனியுடன் சேர்ந்து வினைபுரிகிறது. கீழ்க்கண்ட வினைகளில்,

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை H_2SO_4 உம், H_3PO_4 உம் முறையே இரண்டு, மற்றும் மூன்று கிராம் அயனி ஹைட்ரஜனுக்கு ஒத்திருக்கின்றன. ஆகவே, H_2SO_4-ன் கிராம் சமான எடை H_2SO_4-ன் கிராம் மூலக்கூறெடையில் $\frac{1}{2}$ ஆகும் (49·04 கி.). மேலும் H_3PO_4-ன் கிராம் சமான எடை, அதன் கிராம் மூலக் கூறெடையில் $\frac{1}{3}$ ஆகும் (32·66 கி.)

இரண்டும் அதற்கு மேலும் பல உப்பு மூலத்திறன் உள்ள அமிலங்களின் மூலக்கூறுகள், அவற்றிலுள்ள அயனிகளாகக் கூடிய எல்லா ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் வினைபுரிவதில் ஈடுபடுவதில்லை என நமக்குத் தெரியும். இவ் வகைகளில் கிராம் சமான எடைகளின் மதிப்புகள் மாறுபடுமென்பது தெரிகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒவ்வொரு H_3PO_4 மூலக்கூறும், கீழ்க்கண்ட வினையில் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அயனிகளைக் கொடுப்பதால்,

$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

இவ் வினையில் அதன் கிராம் சமான எடை அதன் கிராம் மூலக் கூறெடையில் மூன்றிலொரு பாகம் அல்ல. ஆனால், அதில் பாதியாகும் (49·0 கி.), இவ்வாறே கீழ்க்கண்ட வினையில்.

$$H_3PO_4 + NaOH \leftarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

கிராம் சமான எடையும், கிராம் மூலக்கூறெடையும் சமம் ஆகும் (97·99 கி.).

ஆகவே, கிராம் மூலக்கூறெடையைப் போன்று கிராம் சமான எடை என்பது மாறிலியல்ல. அது செயல்படும் வினையைப் பொறுத்து ஒரு குறிப்பிட்ட பொருளின் கிராம் சமான எடை மாறும்.

ஒரு கிராம் அயனி H^+ உம் ஒரு கிராம் அயனி OH^- உம் வினைபுரிவதால், இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று சமானமாகும். ஆகையால், காரங்களின் கிராம் சமான எடைகளை இவ் வகையில் காண்பது வழக்கம். இங்கு மூலக்கூறெடை எண்ணை, எத்தனை OH^- தொகுதிகள் வினையில் செயல்படுகின்றனவோ அந்த எண்ணால் வகுக்கவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்கண்ட வினைகளில் செயல்படும் காரங்களின் கிராம் சமான எடைகளாவன:

$$KOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O$$
$$3Ba(OH)_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$
$$2Al(OH_3) + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$
$$Ca(OH_2) + HCl \rightarrow CaOHCl + H_2O$$

முறையே; ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை KOH, $\frac{1}{2}$ கிராம் மூலக்கூறெடை $Ba(OH)_2$, $\frac{1}{3}$ கிராம் மூலக்கூறெடை $Al(OH)_3$ மற்றும் ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை $Ca(OH)_2$ ஆகும்.

ஆக்ஸிஜன் அளவியலில் எதிர்ப்படும், ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைப்பொருள்களின் கிராம் மூலக்கூறெடைகளைக் கணக்கிடும் வழிகளைக் கவனிப்போம். ட. பிசாரெஷவ்ஸ்கி அவர்களின் தற்காலக் கருத்துப்படி, ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஆக்ஸிஜனிறக்க வினை என்பது, அவ் வினையில் செயல்படும் பொருள்கள் தங்களுக்குள் எலக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்து கொள்வது ஆகும். ஆக்ஸிஜனிறக்கியின் அணு (அல்லது அயனி) ஆக்ஸிஜனேற்றப் படுகிறது. அதாவது, அவற்றின் இணைதிறன் சார்ந்துள்ள சில எலக்ட்ரான்களை இழக்கின்றன. அதேபோன்று, ஆக்ஸிஜனேற்றியின் அணு (அல்லது அயனி) ஆக்ஸிஜனிறக்கப்படுகிறது. அதாவது இவ்வெலக்ட்ரான்களைப் பெற்றுக்கொள்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக,க் கீழ்கண்ட வினையில்,

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10FeSO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$FeSO_4$ ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகச் செயல்படுகிறது. அல்லது Fe^{++} அயனி ஒரு எலக்ட்ரானை இழந்து Fe^{+++}அயனியாக மாறுகிறது.

$$Fe^{++} - 1e \longrightarrow Fe^{+++}$$

KMn_4O, ஆக்ஸிஜனேற்றியாகும். அதாவது, அதிலுள்ள MnO_4^- அயனி, Mn^{++} அயனியாக ஆக்ஸிஜனிறக்கப்படும்.[1]

$$Mn\,O_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$

எலக்ட்ரான்கள் தனித்திருப்பதில்லையாகையால், ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளான அணுக்கள் இழக்கும், எலக்ட்ரான்களை, ஆக்ஸிஜனேற்றிகளான அணுக்கள் பெற்றுக்கொள்ளவேண்டும். இவ்வினைகளில், இந்த நிபந்தனைதான் ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஆக்ஸிஜனிறக்க வேதிவினைகளின் எடை விகிதசமங்களையும், காரணிகளையும் நிர்ணயிக்கின்றன. ஆகவே, குறிப்பிட்ட வினையில் ஆக்ஸிஜனேற்றி மற்றும் ஆக்ஸிஜனிறக்கி ஆகிய பொருள்களின் கிராம் சமான எடைகளைக் கணக்கிடும்பொழுது, ஒரு மூலக்கூறு எத்தனை எலக்ட்ரான்களை இழக்கிறது; அல்லது பெற்றுக்கொள்கிறது என்பதையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும்.

$FeSO_4$ஐ (அமிலமுள்ள கரைசலில்) ஆக்ஸிஜனேற்றும் பொழுது $KMnO_4$ மூலக்கூறுகள் ஐந்து எலக்ட்ரான்களைப் பெறுகின்றன. என்றும் அவற்றை ஐந்து H^+ அயனிகள்தான் பெற்றுக்கொள்கின்றன என்றும் விளக்கம் தரப்பட்டது. ஆகவே, இவ்வினையில், ஒரு கிராம் அயனி ஹைட்ரஜன் $\frac{1}{5}$கிராம் மூலக்கூறு $KMnO_4$-க்குச் சமானமாகுமெனத் (அதாவது 31·61 கி.) தெரிகிறது. இதுதான் அப் பொருளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற சமமான எடையாகும்.

ஆகவே, கிராம் சமான எடையைக் காண்பதற்கு ஆக்ஸிஜனேற்றியின் கிராம் மூலக்கூறெடையை அவ்வினையில் ஒரு மூலக்கூறு பெறும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணால் வகுத்தல் வேண்டும். இவ்வாறே ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளின் கிராம் சமான எடைகளும் கணக்கிடப்படும். ஆனால், இங்கு மூலக்கூறுகள் இழக்கும் எலக்ட்ரான்களைக் கணக்கிலெடுக்கவேண்டும். அவை, பெறும் எலக்ட்ரான்களை அல்ல, எடுத்துக்காட்டாக, விளக்கத்திற்கு எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் வினையில், $FeSO_4$-ன் கிராம் சமமான

1 இவ் வினையில் மாங்கனீஸின் இணைதிறன் +7-ல் இருந்து ($KMnO_4$-ல்) +2க்கு ($KMnO_4$-ல்) குறைவுபடுவது, ($KMnO_4$-ல் மூலக்கூறுகள் ஐந்து எலக்ட்ரான்களைப் பெறுவதாகும். நேர் இணைதிறனில் ஓர் எண் குறைவுபடுவது, ஓர் எலக்ட்ரானைச் சேர்ப்பதால் நிகழ்வதாகும்.

எடையாவது, அதன் கிராம் மூலக்கூறெடைக்குச் சமம் ஆகும். ஏனெனில், ஒரு $FeSO_4$ மூலக்கூறில், ஒரு எலக்ட்ரானை இழக்கக் கூடிய ஒரு Fe^{++} அயனி இருக்கிறது.

இவ்வாறே கீழ்க்காணும் வினையில்,

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8KOH$$
$$2MnO(OH)_2 \downarrow + 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 2H_2O$$

$Cr_2(SO_4)_3$-ன் ஆக்ஸிஜனிறக்க கிராம் மூலக்கூறெடையாவது, அதன் கிராம் மூலக்கூறெடையில் ஆறில் ஒரு பாகம் ஆகும். ஏனெனில். ஒவ்வொரு குரோமிய அணுவும் அதன் இணைதிறனை + 3-ல் இருந்து + 6-க்கு உயர்த்திக்கொள்கிறது. அதாவது, மூன்று எலக்ட்ரான்களை இழக்கிறது. ஒரு குரோமிய சல்ஃபேட்டு மூலக்கூறில் இரண்டு குரோமிய அணுக்கள் இருப்பதால்,குரோமிய சல்ஃபேட்டு மூலக்கூறு முழுவதும், ஆறு, எலக்ட்ரான்களை இழக்கிறது. $KMnO_4$-ஐப் பொறுத்தவரை இவ் வினையில் அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற கிராம் சமான எடை அதன் கிராம் மூலக்கூறில் ஐந்தில் ஒருபாகம் அல்ல. ஆனால் மூன்றில் ஒரு பாகம்தான். ஏனெனில், மாங்கனீஸ் அணு அதன் இணை + 7-ல் இருந்து + 4 க்குக் குறைத்துக் கொள்கிறது. அதாவது, மூன்று எலக்ட்ரான்களைப் பெறுகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகளிலும்கூட ஒரு பொருளின் கிராம் சமமான எடையின் மதிப்பு, அது செயல்படும் வினையைப் பொறுத்திருக்குமெனத் தெரிகிறது.

பொருள்களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸினிறக்க கிராம் சமான எடைகளைப் பரிமாற்ற வினைகளின் கிராம் சமான எடைகளுடன் வேறுபடுத்திப் பார்க்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. எடுத்துகாட்டாக, $FeSO_4$-ன் ஆக்ஸிஜனிறக்க கிராம் சமான எடை, அதன் கிராம் மூலக்கூறெடைக்குச் சமம் என் முன்னால் கூறப்பட்டது. ஆனால், கீழ்க்காணும் பரிமாற்ற வினையில்,

$$FeSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

அல்லது,

$$FeSO_4 + BaCl_2 \longrightarrow FeCl_2 + BaSO_4 \downarrow$$

ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டின் கிராம் சமான எடையாலும், அதன் மூலக்கூறெடையில் பாதியாகும்.

பகுப்பாய்வு வேதியியலில் மில்லி கிராம் சமான எடையும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. மில்லிகிராம் சமான எடை என்பது

கிராம் சமான எடையில் ஆயிரத்திலொரு பங்கு ஆகும். அதாவது, ஒரு பொருளின் சமான எடையை மில்லிகிராமில் சொல்லுவதாகும். எடுத்துக்காட்டாக, HCl-ன் கிராம் சமான எடை 36.46 கிராம்கள். அதன் மில்லி கிராம் சமான எடை 36·46·கி. ஆகும், இவ்வாறே, H_2SO_4, NaOH ஆகியவற்றின் கிராம் சமான எடைகள் முறையே 49·04கி., 40·00கி. ஆகும். அவற்றின் மில்லி கிராம் சமான எடைகள் இதே எண்களளவுள்ள மில்லி கிராம்கள் ஆகும்.

வேதிச்சமான எண்கள் கருத்துப்படி, கிராம் சமான எடைகள் அல்லது மில்லிகிராம் சமான எடைகள் என்பன, பொருள்கள் தங்களுக்குள் செயல்படும் எடை விகிதங்களாகும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள எந்த அமிலத்தையும், ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடையுள்ள எந்தக் காரமும் நடுநிலைப்படுத்தும். அதேபோன்று ஒரு மில்லி கிராம் சமான எடையளவுள்ள எந்தக் காரமும் ஒரு மில்லி கிராம் சமான எடையுள்ள எந்த அமிலத்தையும் நடுநிலைப்படுத்தும். 15 மில்லி கிராம் சமான எடையளவுள்ள $AgNO_3$ஐ, 15 மில்லி கிராம் சமான எடையளவுள்ள கரையும் எந்த குளோரைடும், வீழ்படிவடையச்செய்யும்.

தரம் பார்க்கும் வினை, சமானநிலை வந்தவுடன் முடிவடைந்து விடுவதால், அந் நிலையில் தரம்பார்க்கப் பயன்படும் பொருள், மற்றும் தரம் பார்க்கும் பொருள் ஆகியவற்றின் கிராம் சமான எடைகளின் தொகைகள் (அல்லது மில்லிகிராம் சமான எடைகளின்) ஒன்றுக்கொன்று சமமாயிருக்க வேண்டுமென்பது தெரிகிறது. கரைசல்களின் அடர்வுகளை நார்மாலிட்டியில் எழுதி, பருமனறி அளவீடுகளைக் கணக்கிடுவதற்கு மேற்குறித்த விதி தான் பயன்படுத்தப்படுகிறது (56 ஆவது பிரிவு).

ஒரு லிட்டர் கரைசலில் ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடையளவு பொருளைக் கொண்டிருக்கும் கரைசலுக்கு நார்மல் கரைசல் எனப் பெயர். எடுத்துக்காட்டாக, சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் நார்மல் கரைசலில், 98·80:2 = 49·04கி. H_2SO_4 ஒரு லிட்டரில் உள்ளது. ஒரு நார்மல் பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலில் 158·04:5 = 31·61கி. $KMnO_4$ ஒரு லிட்டரில் உள்ளது என்றும் தெரிகிறது. ஒரு நார்மல் கரைசலின் ஒரு மி.லி. அளவில், ஒரு மில்லிகிராம் சமான அளவு (அதாவது 0·001 கி ச. அ.) பொருள் கரைந்திருக்குமென்பது தெளிவாகிறது. ஆகவே, ஒரு கரைசலின் நார்மாலிட்டி என்பது, ஒரு லிட்டரிலுள்ள கிராம் சமான எடையளவு எண்ணாகும். அல்லது

மில்லி -லிட்டரிலுள்ள மில்லிகிராம் சமான எடையளவு எண்ணாகும்.

அவை, அதிக அடர்வுள்ளவையாதலால், பருமனறி பகுப்பாய்வுகளுக்கு நார்மல் கரைசல் பொருந்தாது. அக் கரைசல்களைக் கொண்டு தரம் பார்த்தால், கரைசலின் ஒரு துளியில் அடங்கியுள்ள பொருள் கணிசமான தொகையால், 'துளிப்பிழை' மிக உயர்ந்துவிடும். இதே வாதம், இதில் பாதி அடர்வுள்ள அதாவது அரை (0·5N) நார்மல் கரைசல்களுக்கும் பொருந்தும். பத்திலொருபங்கு, அல்லது ஐம்பதிலொருபங்கு, நார்மல் கரைசல்கள் சாதாரணமாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அவற்றிற்கு முறையே (0·1N) பத்திலொன்று நார்மல் கரைசல் என்றும் நூறில் இரண்டு நார்மல் கரைசல் என்றும் பெயர். இவைதான் அடிக்கடி பயன்படுத்தப்படுகின்றன. முதலில் உள்ள கரைசலில் லிட்டருக்குப் பத்திலொரு சமான எடையளவும், இரண்டாவதற்கு நூறில் இரண்டு சமான எடையளவும், கரை பொருள் கரைந்திருக்கும் (அல்லது அதே எண்ணளவுள்ள மில்லி சமான எடையளவு ஒரு மில்லி லிட்டரில் இருக்கும்.

0·1 *N*, அல்லது 0·02 *N* அளவுள்ள கரைசல்களைப் பயன்படுத்துவதால் ஏற்படும் நன்மையாவது, ஒரு வினையில் சமமான அடர்வுள்ள கரைசல்கள் சம பருமன்களில் செயல்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, 0·1 *N* அடர்வும் 25 மி.லி. பருமனுமுள்ள எந்தக் காரமும், 0·1 *N* அடர்வும் 25 மி.லி. பருமனுமுள்ள எந்த அமிலமும் சரி சமமாக நடுநிலையடையும்.

இதற்குள்ள காரணத்தை எளிதில் அறிந்து கொள்ளலாம். 0·1 *N* அடர்வுள்ள எப்பொருள் கொண்ட கரைசலாயினும் ஒரு மி.லிட்டரில் 0·1 மி. கி. சமான எடையளவு அப்பொருள் கரைந்திருக்கும். ஆகவே, 25 மி.லிட்டரில் $25 \times 0{\cdot}1 = 2{\cdot}5$ மி.கி. சமான எடையளவு அடங்கி இருக்கும். தரம் பார்க்கும் வினையில் ஈடுபடும் இரு பொருள்களும் சமமான எண்ணளவுள்ள மில்லிகிராம் சமான எடையளவு இருக்குமாகையால், அவற்றினிடையே நிகழும் வினையில், சமமான பருமனளவுள்ள 0·1 *N* அடர்வு கரைசல்கள் தேவைப்படுகின்றன. சம அடர்வுள்ள கரைசல்கள் ஈடுபடும், வினைகள் எல்லாவற்றிற்கும் இம் முடிவு பொருந்தும்.

கரைசல்கள் வெவ்வேறு அடர்வு நிலையிலுள்ளவையானால், உயர்ந்த அடர்வுள்ள கரைசலின் பருமன் நடுநிலையாக்கும் வினையில் குறைவாகத் தேவைப்படும், எடுத்துக்காட்டாக.

0·1 N அடர்வுள்ள 20 மி.லி. கரைசலும், 0·2 N அடர்வுள்ள 10 மி.லி. கரைசலும், 0.4 N அடர்வுள்ள 5 மி.லி. காரக் கரைசலும், 0·1 N அடர்வுள்ள 20 மி.லி. அமிலக் கரைசலை நடுநிலையாக்கத் தேவைப்படும். இதிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது. தரம் பார்க்கும் வினையில் செயல்படும் கரைசலின் பருமனும் அக் கரைசலின் அடர்வும் எதிர் விகித சமமாயிருப்பது தெரிகிறது. ஒரு கரைசலின் பருமனையும் அடர்வையும் முறையே V_1 N_1 எனக் குறித்து, மற்றொரு கரைசலினுடையவற்றை V_2, N_2 எனக் குறித்தால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.[2]

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \text{ அல்லது } N_1V_1 = N_2V_2$$

அதாவது, ஒரு தரம் பார்க்கும் வினையில், கரைசலின் பருமனையும் அதன் அடர்வையும் பெருக்கிக் கிடைக்கும் தொகை இரண்டு பொருள்களுக்கும் மாறிலியாகும். N_1V_1 மற்றும் N_2V_2 என்பன, தரம் பார்க்கும் வினையில் பயன்படும் இரு பொருட்களின் மி. கிராம் சமான எடையளவுகளாகும். ஆகவே, இரண்டு பெருக்குத்தொகைகளும் சமமெனத் தெரிகிறது.

குறிப்பிட்ட அடர்வு நிலையிலுள்ள கரைசல்களைப் பயன்படுத்துவதில் வசதி இருந்தபோதிலும், நடைமுறையில், அனுபவத்தால் பெறப்பட்ட (empirical) கரைசல்கள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. இவ்வகையான கரைசலின் அடர்வுநிலை, கிராம் சமமான எடைக்கு எந்த வழியிலும் தொடர்பற்றதாகும். ஆயினும் நடைமுறைக்கு ஒத்த பல காரணங்களால் இவ்வகைக் கரைசலைப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

எடுத்துக்காட்டாக, குறிப்பிட்ட தனிமத்தினளவைப் பல முறை அளவிடவேண்டியதற்கு, குறிப்பிட்ட அளவறி கரைசலைப் பயன்படுத்தினால், அதன் ஒவ்வொரு மி. லிட்டரிலும். அளவிடப் படவேண்டிய பொருளின் அளவு சரியாக 0.01கி அல்லது 0. 001 கி. இருக்கும்படி தேர்ந்தெடுத்தால் வசதியாயிருக்கும்.[1] அப்படியானால், தரம் பார்க்கும் வினையில் கிடைத்த பருமனளவிலிருந்து எவ்விதமான கணக்கீடுமின்றி, அளவிடவேண்டிய பொருளின் எடையைக் கிராமில் நேரிடையாகவே அடையலாம்.

நடைமுறையில் கையாளப்படும் கரைசலின் அடர்வைக் குறிப்பிட்ட அளவுக்கு வைத்துச் செயல்படவிடுவது வசதியாக

1 செய்முறையில் தன்மையறியப்பட்ட கரைசல்களின் அடர்வுகளை 'அளவிடப் படவேண்டிய பொருளுக்குச் சமமான தர அளவு' என்னும் கணக்கில் குறிப்பது வழக்கம். இவ்வகையில் அடர்வைக் குறிக்கும் முறையும், அம் முறையிலுள்ள கணக்கீடும் அடுத்த 5வது பிரிவில் விளக்கப்பட்டிருக்கிறது.

இருக்கும். அப்படியானால், வினைக்குத் தேவைப்படும் கரைசலின் பருமன் (அதாவது, பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் குறிப்பிட்ட அளவுப் பொருளுடன் வினை புரியுமளவு), பொருளின் சதவீதத்தை நேரிடையாகக் கொடுக்கிறது. திரும்பத் திரும்பப் பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய சூழ்நிலைகளில், செய்முறை வழித் தன்மையறியப்பட்ட கரைசல் நன்கு பயன்படுகிறது என்பது தெளிவாகிறது. ஆகவே, அவ்வகைக் கரைசல்கள் தொழிற் சாலைகளிலுள்ள செய்முறை ஆய்வுக்கூடங்களிலும் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

56. தரம் பார்க்கும் அளவீடுகளில், முடிவுகளைக் கண்டறிதல்)
(Calculation of the Result of Volumetric Determinations)

நடைமுறையில் கையாளப்படும் கரைசல்களின் அடர்வுகள் பலவகையில் குறிப்பிடப்படுகின்றன. இருப்பினும், பருமனறி பகுப்பாய்வு அளவீடுகளில் முடிவுகள் எவ்வாறு கணக்கிடப்படு கின்றன எனக் காண்போம். குறிப்பிட்ட அடர்வுள்ள கரைசல் களைப் பயன்படுத்தும் மிக எளிய முறையை முதலில் காண்போம்.

நார்மாலிட்டியில் அடர்வுகளைக் குறிக்கும் முறையைக் கொண்டு கணக்கிடல்: 55ஆவது பிரிவில் காட்படியடி, பிப்பெட்டு முறை அல்லது வெவ்வேறு மாதிரிப் பொருள்முறை ஆகிய இரு முறை களில் எந்த முறை அளவீட்டில் கையாளப்பட்டது என்பதைப் பொறுத்து கணக்கிடுதல் முறை மாறுபடும்.

பிப்பெட்டு முறையில் கணக்கிடல்: 250 மி. லி. அளவுக் குடுவையில் நீரை விட்டுக் கரைத்த $Ba(OH)_2$ ஐ அளவிடுவ தாகக் கொள்வோம். இக் கரைசலில் 20 மி. லி. 0.09884 N அடர்வுள்ள HCl கரைசலில் 22.4 மி. லி. உடன் நடுநிலையடை கிறது எனக் கொள்வோம்.

தரம் பார்க்கும் வினையில் பயன்படுத்தப்படும் இரண்டு கரைசல்களுக்கும் பருமன், நார்மாலிட்டி இவற்றின் பெருக்குத் தொகை சமமாயிருக்கவேண்டுமென முன்பே சொல்லப்பட்டிருக் கிறது. ஆகவே, $Ba(OH)_2$-ன் நார்மாலிட்டியை N எனக் கொண்டால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$20{\cdot}00 \times N = 22{\cdot}40 \times 0{\cdot}09884$$

ஆகவே,

$$N = \frac{22{\cdot}40 \times 0{\cdot}09884}{20} = 0{\cdot}1103$$

வேறொரு கரைசலுடன் தரம் பார்ப்பதற்கு $Ba(OH)_2$ கரைசலைப் பயன்படுத்த வேண்டுமென்றால், அதன் அடர்வைக் குறிக்கும் இம் முடிவு போதுமானது. வேறு எவ்வித கணக்கீடும் தேவையில்லை.

ஆனால், இங்கு, 250 மி.லி. கரைசலில் $Ba(OH)_2$ எவ்வளவு கரைந்து நிற்கிறது எனக் கணக்கிடவேண்டும். இதைச் செய்வதற்கு, நார்மாலிட்டியிலிருந்து $Ba(OH)_2$-ன் தர அளவைக் கணக்கிட்டு அம் முடிவை 250ஆல் பெருக்குவோம்.

$Ba(OH)_2$-ன் கிராம் சமான எடை, $\frac{M}{2} = 85{\cdot}68$ ஆகையால், ஒரு லிட்டர் $0{\cdot}1108N$ கரைசலில் $0{\cdot}1108 \times 85{\cdot}68$கி. $Ba(OH)_2$ இருக்கும். ஆகவே, $Ba(OH)_2$ கரைசலின் தர அளவாவது,

$$T_{(BaOH)_2} = \frac{0{\cdot}1108 \times 85{\cdot}69}{1000} = 0{\cdot}009491 \text{ கி/மி.லி.}$$

ஆகவே, 250மி.லி. கரைசலில், உள்ள $Ba(OH)_2$-ன் அளவு,

$$Q = VT = 250{\cdot}0 \times 0{\cdot}009491 = 2{\cdot}373\text{கி.}$$

இங்குத் தர அளவைக் கணக்கிடவேண்டிய தேவையில்லை. 250மி.லி.-ல் கரைந்துள்ள $Ba(OH)_2$-ன் எடையைக் கீழ்க்கண்டவாறு கணக்கிடலாம்.

$$Q = 0{\cdot}1108 \times 85{\cdot}68 \times 0{\cdot}2500 = 2{\cdot}373\text{கி.}$$

எந்த அளவுக்குத் துல்லியமாகக் கணக்கிடவேண்டுமோ, அந்த அளவுக்குக் கணக்கிட வேண்டும். பியூரெட்டைக் கொண்டு மில்லிலிட்டரில் நூற்றில் ஒரு பங்கு அளவிட முடியுமாகையாலும், விடையில் நான்கு பொருளுடைய இலக்கங்கள் (எடுத்துக்காட்டாக, 18·76மி.லி. அல்லது 24·60மி.லி) இருப்பதாலும் நார்மாலிட்டி, தரஅளவு, அளவிடப்படும் பொருள்களின் அளவுகள் ஆகியவற்றை நான்கு பொருளுடைய இலக்கங்கள் வரும்படியாகக் கணக்கிடவேண்டும்.

மேலே கொடுத்திருக்கும் எடுத்துக்காட்டில், நார்மாலிட்டியைத் திருத்தக்கூடாது. அதாவது, 0·1108ஐ 0·111 எனத் திருத்தக்கூடாது. அதே போன்று தரஅளவை 0·009491-ல் இருந்து 0·0095 ஆக திருத்தக்கூடாது. அப்படிச் செய்தால் துல்லியம் குறைந்துவிடும். இதே போன்று முடிவில் விடை எழுதும்பொழுது 2·373 என்னும் எண்ணுக்குப் பதிலாக 2·3735 என்று எழுதுவதிலும்

பொருளில்லை. ஏனெனில், அப்படி எழுதினால் இறுதியிலுள்ள இரண்டு இலக்கங்கள் உறுதியற்றவை என்றாகிவிடும்.

வெவ்வேறு மாதிரிகளைக் கொண்டு கணக்கிடும் முறை:

1. ஒரு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் நார்மாலிட்டியையும், தரஅளவையும் காணவேண்டியதாகக் கொள்வோம். 24·6 மி.லி. பருமனுள்ள காரம் 0·1590 கி. எடையுள்ள வேதிச் சுத்தமுள்ள ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் ($H_2C_2O_4.2H_2O$) நடுநிலைப்படுவதாகக் கொள்வோம்.

நாம் முன்னால் பயன்படுத்திய $N_1V_1 = N_2V_2$ என்னும் சமன்பாட்டை இங்குப் பயன்படுத்த முடியாது என்பது நன்கு விளங்குகிறது. ஏனெனில், ஒரு கரைசலுக்கு அதன் பருமன் தெரிந்திருக்கிறது. மற்றொரு கரைசலுக்கு அதில் கரைந்துள்ள அமிலத்தின் எடை தெரியும், அக் கரைசலின் நார்மாலிட்டி தெரியாது. எந்தத் தரம் பார்க்கும் வினையிலும், வினைபடும் பொருள்களின் கிராம் சமான எடை எண்கள் சமமாயிருக்கும். ஆகவே, NaOH மற்றும் $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ஆகியவற்றின் கிராம் சமான எடை எண்களைக் கண்டுபிடித்து அவற்றைச் சமன்படுத்தவேண்டும். இம் முறையில் கிடைக்கும் சமன்பாட்டிலிருந்து, NaOH கரைசலின் நார்மாலிட்டியைக் கணக்கிட்டுவிடலாம்.

மேலுள்ள வினையில் ஆக்ஸாலிக் அமிலம், $Na_2C_2O_4$ என்னும் நடுநிலையாக்கப்பட்ட உப்பாக மாற்றப்பட்டிருக்கிறது. அதாவது, அவ் வமிலம் ஈர் உப்பு மூலத்திறனுள்ள அமிலமாகச் செயல்படுகிறது. ஆகவே, ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் கிராம் சமான எடையின் மதிப்பு, அதன் கிராம் மூலக்கூறெடையில் பாதியாகும். அதாவது 63·03 கி. ஆகும். நாம் எடுத்துக்கொண்ட ஆக்ஸாலிக் அமில மாதிரியில், $\frac{0 \cdot 1590}{63 \cdot 03}$ கி. சமான எடையளவு இருப்பது தெரிகிறது.

மாறாக, சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் நார்மாலிட்டி N எனக் கொண்டால், அதாவது, ஒரு லிட்டர் கரைசலில் N கி. சமான எடையளவு உள்ளதாகக் கொண்டால் ஒரு மி·லிட்டரில் $\frac{N}{1000}$ கி. சமான எடையளவு NaOH இருக்குமெனத் தெரிகிறது.

ஆகையால், தரம் பார்த்தலில் பயன்பட்ட 24·60 மி. லிட்டர் NaOH கரைசலில்,

$$\frac{24{\cdot}60 \times N}{1{,}000}$$ கி. சமான எடையளவு NaOH

இருப்பது தெரிகிறது.

கீழுள்ள சமன்பாட்டை உருவாக்கலாம்.

NaOH கி. சமான எடையளவு எண் = $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ கி. சமான எடையளவு எண்.

அதாவது,

$$\frac{24{\cdot}60 \times N}{1{,}000} = \frac{0{\cdot}1590}{63{\cdot}03}$$

இச் சமன்பாட்டைத் தீர்க்கும்பொழுது,

$$N = \frac{0{\cdot}1590 \times 1{,}000}{24{\cdot}60 \times 63{\cdot}03} = 0{\cdot}1026 \text{ ஆகும்.}$$

சோடியம் ஹைட்ராக்சைடின் அடர்வு $0{\cdot}1026\ N$ ஆகும். இதிலிருந்து NaOH-ன் தர அளவைக் கணக்கிட்டுவிடலாம்.

$$T_{NaOH} = \frac{0{\cdot}1026 \times 40{\cdot}00}{1{,}000} = 0{\cdot}004104 \text{ கி./மி.லி.}$$

2. 20·50 மி.லி. பருமனுள்ள 0·1145 *N* சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலால் முற்றிலும் நடுநிலைமையாக்கக்கூடிய அசட்டிக் அமிலக் கரைசலில் எவ்வளவு அமிலமுள்ளது எனக் கணக்கிடவும்.

முன்னே விளக்கியபடியே இங்கும் செய்தால்,

$$\frac{20{\cdot}50 \times 0{\cdot}1145}{1{,}000}$$ கி. சமான எடையளவு NaOH

தரம் பார்க்கும் வினையில் பயன்படுத்தப்பட்டிருக்கிறது.

அசட்டிக் அமிலத்தின் கிராம் சமான எடையளவு இதற்குச் சமமாகும். அசட்டிக் அமிலத்தின் கிராம் சமான எடை 60·05 கி. ஆகையால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$Q_{CH_3COOH} = \frac{20{\cdot}50 \times 0{\cdot}1145 \times 60{\cdot}05}{1{,}000} = 0{\cdot}1410 \text{ கி.}$$

பகுப்பாய்வு கணக்கீடுகளைச் செய்யும்பொழுது, எடுத்துக கொண்ட கரைசலின் பருமனை, அதே பொருளின் 1 *N* கரைசலின் சமான பருமனாக மாற்றிக்கொள்வது வசதியாயிருக்கும். இக் கணக்கீட்டில், கரைசலின் பருமனை அதன் நார்மாலிட்டியினால் பெருக்கவேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டாக, ஏதாவதொரு காரக்கரைசலைத் தரம் பார்ப்பதற்கு, 0·25 *N*, HCl கரைசலின் 20 மி.லி. தேவைப்பட்டால், $20 \times 0{\cdot}25 = 5$ மி.லி. அதைப் போன்று நான்கு மடங்கு அடர்வுள்ள அமிலம் இதற்குச் சமானமான அளவாகும். (அதாவது 1*N* HCl.)

அடர்வைக் கரைசலின் தர அளவில் குறித்துக் கணக்கிடுதல்: அடர்வைக் கரைசலின் தர அளவில் குறித்து, பகுப்பாய்வு முடிவுகளைக் கணக்கிடுதல்பற்றி 2ஆவது பிரிவில் குறிப்பிட்டிருந்தோம். இதே மாதிரியான மற்றோர் எடுத்துக்காட்டைப் பார்ப்போம்.

500 மி.லி. H_2SO_4 கரைசலிலுள்ள அமிலத்தின் அளவைக் கணக்கிடுவோம். தர அளவு 0.004257 கி./மி.லி. உள்ள NaOH கரைசலில் 22.80 மி.லி. பருமனுடன் 25 மி.லி. H_2SO_4 நடுநிலையாக்கத் தேவைப்படுகிறது எனக் கொள்வோம்.

இவ் வினையில் பயன்படுத்தப்பட்ட NaOH-ன் அளவாவது,

$$Q_{NaOH} = T_{NaOH}\, V_{NaOH} = 0{\cdot}004257 \times 22.80 \text{ கி.}$$

ஒரு கிராம் சமான எடையளவு (40 கி.) NaOH, ஒரு கிராம் சமான எடையளவு (49.04 கி.) H_2SO_4 உடன் செயல்படுவதால், கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

49.04 கி. H_2SO_4 கரைசலுக்கு, 40·00 கி. NaOH சமானம்.

x கி. H_2SO_4 ,, ,, $0{\cdot}004257 \times 22.80$ கி. ,, ,,

$$x = \frac{49.04 \times 0.004257 \times 22.80}{40.00} = 0{\cdot}1190 \text{ கி.}$$

மேலும்,

$$T_{H_2SO_4} = \frac{0{\cdot}1190}{25.00} = 0{\cdot}004758 \text{ கி./மி.லி.}$$

மற்றும்,

$$Q_{H_2SO_4} = T_{H_2SO_4} \times 500 = 0.004758 \times 500 = 2.380 \text{ கி. ஆகும்.}$$

மற்றவற்றைவிட இம்முறை சற்று வசதிக் குறைவான முறையாகையால், இதை அதிகமாகப் பயன்படுத்துவது இல்லை.

அளவிடப்படவேண்டிய பொருளின் தர அளவில் அடர்வைக் குறித்துக் கணக்கிடும் முறை: திரும்பத் திரும்பப் பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுது, நடைமுறையில் பயன்படும் கரைசல்களின் அடர்வுகளை 'அளவிடப்படும் பொருளின் தர அளவு' என்று

சொல்லப்படும் வகையில் கொடுப்பது, நார்மாலிட்டி அல்லது தர அளவு ஆகியவற்றில் கொடுப்பதைவிட வசதி அதிகமான முறையாகும். ஏனெனில், இங்குக் கணக்கிடுவது எளிதாக்கப் படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, குளோரைடு அயனியினளவைத் திரும்பத் திரும்ப, அளவீடு செய்வதற்குத் தேவையான $AgNO_3$ கரைசலின் தர அளவை, குளோரினுக்குக் கொடுப்பது வழக்கம். அதாவது, ஒரு மி.லி. $AgNO_3$ கரைசலுக்குச் சமமான அளவு குளோரின் அயனியின் எடையைக் கிராமில் குறிப்பிடுவது வழக்கம்.

அளவிடப்படும் பொருளின் தர அளவைத் தெரிந்த அளவு நார்மாலிட்டியிலிருந்து எளிதில் கணக்கிட்டுவிடலாம். இந்த எடுத்துக்காட்டில், $AgNO_3$ கரைசலின் நார்மாலிட்டி 0·1100 எனக்கொண்டால், இக் கரைசலின் 1 மி.லிட்டரில் $\frac{0{\cdot}1100}{1{,}000}$ கி. சமான எடையளவு $AgNO_3$ இருக்கும். மேலும் இக் கரைசல் இதே எண்ணளவுள்ள குளோரைடு சமான எடையுடன் செயல் படும், குளோரினுடைய கி. சமான எடை 35·45 கி. ஆகையால், குளோரினுடன் செயல்படும் $AgNO_3$ இன் தர அளவு,

$$T_{AgNO_3/Cl^-} = \frac{0{\cdot}1100 \times 35{\cdot}45}{1{,}000} = 0{\cdot}003899 \text{கி./மி.லி.}$$

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு பொருளிலுள்ள Cl^- அயனியினளவைக் காணும்பொழுது, 20 மி.லி. $AgNO_3$ கரைசல் தேவைப்பட்டதானல் தரம் பார்க்கப் பயன்படுத்தப்பட்ட கரைசலில் உள்ள Cl^- அயனியினளவு,

$$x = T_{AgNO_3/Cl^-} V_{AgNO_3} = 0{\cdot}003899 \times 20{\cdot}00 = 0{\cdot}07798 \text{கி.} Cl^- \text{ஆகும்.}$$

மீண்டும் மீண்டும் பகுப்பாய்வு செய்யப்படும் சமயங்களில் இம்முறை பெரிதும் பயன்படும். நடைமுறையில், கையாளப் படும் கரைசலின் தர அளவை, அளவீடு செய்யப்படவேண்டிய பொருளுக்கு ஒரு முறை கண்டுபிடித்துவிட்டால், ஒரு மாதிரிப் பொருளிலுள்ள அளவை, கரைசலின் பருமனையும் அதன் தர அளவையும் பெருக்கி எளிதில் அடையலாம். ஆகவே, பலதரப் பட்ட மாதிரிப் பொருள்களிலிருந்து, ஒரு குறிப்பிட்ட தனி மத்தைப் பலமுறை அளவீடு செய்யும்பொழுது, இம்முறை பெருமளவில் ஆய்வுக்கூடங்களில் கையாளப்படுகிறது. இதற்கு

மாருக, அளவீடு செய்யப்படவேண்டிய முறை மீண்டும்மீண்டும் செயல்பட வேண்டியதாயில்லாமல், ஒரு தனிப்பட்ட தனிமத்தை அல்லாமல் பலதனிமங்களை அளவீடு செய்வதற்குக் குறிப்பிட்ட அளவறி கரைசலைப் பயன்படுத்த வேண்டியதாயிருப்பின், முடிவுகளை, நார்மாலிட்டியிலிருந்து கணக்கிடுவதுதான் எளிது.

அளவீடு செய்யப்பட வேண்டிய பொருள்களின் அடர்வு களைத் தர அளவில் குறிப்பிட்டுக் கணக்கீடு செய்யும் பல எடுத்துக் காட்டுகளைக் கவனிப்போம்.

ஒரு $K_2Cr_2O_7$ கரைசலின் தர அளவு 0.005000கி/மி.லி. இரும்பிற்கு, இக் கரைசலின்•தரஅளவை $T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$ கண்டுபிடி.

ஒரு கரைசலின் தரஅளவுகளைக் கிராம் கணக்கில் பல பொருள்களின் எடைகளைக் குறிப்பிட்டால், இக் குறிப்புகள், இப் பொருள்களின் கிராம் சமான எடைகளோடு நேர்விகிதச் சமமா யிருக்கும்.

ஆகவே, கீழ்க்கண்ட வகையில் எழுதலாம்,

$$\frac{T_{K_2Cr_2O_7/Fe}}{T_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{\text{கி.சமானஎடை}_{(Fe)}}{\text{கி.சமானஎடை}_{(K_2Cr_2O_7)}}$$

ஆனல் வினையில் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்கப் பொருள்களுக்குள்ள, எலக்ட்ரான்–அயனிச் சமன்பாடுகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

$$Fe^{++} - 1e = Fe^{+++}$$

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

கி. சமான எடைகள் $Fe = A_{Fe} = 55{\cdot}85$கி.

(இங்கு A என்பது அணு எடை எண்)

மற்றும், $K_2Cr_2O_7$ -ன் கிராம் சமான எடை $= \frac{M}{6} = 49.03$ கி.

ஆகவே,

$$T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = T_{K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{\text{Fe கி. சமான எடை}}{K_2Cr_2O_7 \text{ கி. சமான எடை}}$$

$$= 0{\cdot}005000 \cdot \frac{55.85}{49.03} = 0{\cdot}005696 \text{ கி. Fe/மி.லி.}$$

2. இரும்பிற்கு, $KMnO_4$ கரைசலைக் கண்டுபிடி. இக் கரை சலின் 20மி.லி. பருமன், 0·1170கி. Fe^{++} உள்ள கரைசலுக்குச் சமானமாயிருக்கிறது.

20மி.லி. $KMnO_4$ கரைசல் 0·1170கி. Fe^{++} உடன் வினைபுரிவதாஞல், அதே கரைசலில் ஒரு மி.லி. பருமன், Fe^{++} எடையில் இருபதில் ஒரு பங்கிற்குச் சமானமாகும்.

ஆகவே,

$$T_{KMnO_4/Fe} = \frac{0{\cdot}1170}{20{\cdot}00} = 0{\cdot}005850 \text{ கி. Fe/மி.லி.}$$

3. அசட்டிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள அமிலத்தின் எடையைக் கண்டுபிடி. இவ் வமிலக் கரைசலை நடுநிலையாக்குவதற்கு 20.50மி.லி. பருமனுள்ள 0 1145*N* சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசல் தேவை (முன்பு கண்ட கணக்கு).

அசட்டிக் அமிலத்திற்குச் சமானமான NaOH தர அளவை முதலில் கண்டுகொள்வோம்.

$$T_{NaOH/CH_3COOH} = \frac{0{\cdot}1145 \times 60{\cdot}05}{1{,}000}$$

இந்த அளவு கி. எடையுள்ள CH_3COOH, ஒரு மி.லி. NaOH உடன் செயல்படுகிறது. 20.50 மி.லி. NaOH கரைசல் பயன் படுத்தப்பட்டிருப்பதால், அசட்டிக் அமிலத்தின் எடை:

$$Q_{CH_3COOH} = \frac{0{\cdot}1145 \times 60{\cdot}05 \times 20{\cdot}5}{1{,}000} = 0{\cdot}1410 \text{ கி.}$$

வெவ்வேறு மாதிரிப் பொருள் முறையில், பகுப்பாய்வு முடிவுகளைக் கணக்கிடும்பொழுது, அளவிடப்பட வேண்டிய தனிமத்தை இரு வழிகளில் அடையலாம். ஒன்று தரம் பார்க்கும் வினையில் தேவைப்பட்ட கரைசலின் கி. சமான எடையைக் கணக்கிட்டு, இத் தொகையை, அளவிடப்படவேண்டிய பொருளின் கி. சமான எடையால் பெருக்குவது. மற்றொன்று, கரைசலின் தரஅளவை, அளவிடப்படவேண்டிய பொருளிற்குப் பொருந்தும்படி இக் கரைசலின் தரஅளவாக மாற்றிக் கிடைத்த முடிவை, கரைசலின் பருமனுல் பெருக்கவும். இரண்டு முறைகளும் வசதியானவை. இரண்டிலும் *Q*விற்கு ஒரே விதமான காரணி கிடைக்கிறது.

இதைக் கொண்டு பார்க்கும்பொழுது, எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் பயன்படுத்தப்படும் மாற்றுக் காரணியைப் போன்று, இங்கு அளவிடப்படவேண்டிய பொருளின் தரஅளவு செயல்படுகிறது எனலாம். அளவீடு செய்யப்படும் பொருளின் எந்த அளவு, நிறுத்தெடுக்கும் பொருளின் ஒரு கிராம் அளவுககுப் பொருத்தமாயிருக்குமென்பதை மாற்றுக் காரணி காட்டுவதைப்

போன்று, பயன்படுத்தப்படும் கரைசலில் ஒரு மி.லி. பருமனுக்குப் பொருத்தமான அளவுள்ள பொருளை, அளவீடு செய்யப்பட வேண்டிய பொருளின் தர அளவு காட்டுகிறது. வீழ்படிவின் எடையை, மாற்றுக் காரணியால் பெருக்கி, அளவிடப்பட வேண்டிய பொருளின் எடை எப்படிக் கணக்கிடப்படுகிறதோ அதே போன்று, பருமனறி பகுப்பாய்விலும் பயன்படுத்தப்படும் கரைசலின் பருமனை, அளவிடப்படும் பொருளிற்குப் பொருந்தும் படி, கரைசலின் தரஅளவால் பெருக்கி, மேலே குறிப்பிட்ட அளவைக் கண்டுகொள்ளலாம்.

57. கரைசல்களைத் தயாரிப்பதற்கும் விளாவுவதற்கும் பயன்படும் கணக்கீடுகள் (Calculations in Preparation and Dilution of Solutions)

56ஆவது பிரிவில், பகுப்பாய்வு முடிவுகளைக் கணக்கிடுதலுக் குரிய முறைகளைப் பார்த்தோம். இவ்வகைக் கணக்கீடுகளைத் தவிர, கரைசல்களைத் தயாரிக்கும்பொழுதும் அவற்றை விளாவும்பொழுதும், வேறு பல கணக்குகளைச் செய்யவேண்டும். இங்கு அவற்றின் அடர்வுகளைக் குறிக்கும் முறையை ஒன்றி லிருந்து மற்றொன்றிற்கு மாற்ற வேண்டும். இவ் வகையான கணக்கீடுகளைச் சற்று விரிவாக இப்பொழுது ஆராய்வோம்.

கரைசலின் அடர்வு என்பது, அக் கரைசலின் அலகளவு பருமன், அல்லது எடையில் கரைந்து நிற்கும் கரைபொருளின் அளவு ஆகும்: பருமனின் அலகு, பொதுவாக ஒரு லிட்டர் ஆகும். கரைபொருளின் அளவைப் பொதுவாக மோல் அளவில் (கிராம் மூலக்கூறுகள்) அல்லது கிராம் சமான எடை அளவில் குறிப்பது வழக்கம். முதல் வகையில், மோலார் எண் அல்லது மோலார் அடர்வு எனவும், இரண்டாவது வகையில், நார் மாலிட்டி எனவும் குறிக்கிறோம். ஒரு வகையிலிருந்து மற்றொரு வகைக்கு மாற்றுவது மிக எளிது. மூலக்கூறெடை எண்ணில் எந்தப் பின்ன அளவுப் பொருளின் சமான எடை எண் அமை கிறது என்பதை மட்டும் கண்டுகொண்டால் போதும். கீழ்வரும் எடுத்துக்காட்டுகளைப் பார்ப்போம்.

எடுத்துக்காட்டு 1. $0{\cdot}3N$ $Al_2(SO_4)_3$ கரைசலின் மோலார் எண்ணைக் கணக்கிடு.

வழிவகை: 55ஆவது பிரிவில் காட்டியபடி, $Al_2(SO_4)_3$-ன் கி. சமான எடையானது அதன் மூலக்கூறெடையில் $\frac{1}{6}$ ஆகும். ஆகவே, இவ் வுப்பின் 0·3 மூலக்கூறெடையில் எத்தனை மோல்கள்

உள்ளன என்று காண்பதற்கு, 0·3ஐ, $\frac{1}{6}$ ஆல் பெருக்க வேண்டும். ஆகவே,

$$M = N \times \tfrac{1}{6} = 0{\cdot}3 \times \tfrac{1}{6} = 0{\cdot}05$$

அதாவது, கரைசலின் மோலார் எண் 0·05 ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டு 2. 0·2M, $Bi(NO_3)_3$ கரைசலின் நார்மாலிட்டியைக் கணக்கிடவும்.

வழிவகை : ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை $Bi(NO_3)_3$உம் மூன்று HNO_3 மூலக்கூறெடையும் சமானமாயிருப்பதால், அதாவது மூன்று கிராம் அயனி ஹைட்ரஜனுக்குச் சமானமாயிருப்பதால், இவ்வுப்பின் கி. சமான அளவு, அதன் கிராம் மூலக்கூறெடையில் $\frac{1}{3}$ பாகமாகும். ஆகவே, 1 M கரைசல் என்பது, 3 N ஆகும். அதாவது, 0·2 M கரைசலென்பது, $0{\cdot}2 \times 3 = 0{\cdot}6$ N ஆகும்.

கரைசல் அடர்வுகளின் கணக்கீடு சற்றுச் சிக்கலானது. ஏனெனில், இங்கு முதலில் விவரித்தபடி அடர்வுகளைக் குறிப்பதோடு கூட, நடைமுறையில் அடர்வுச் சதவீதமும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. வேறுவகையில் சொல்லாதவரை அடர்வுச் சதவீதம் என்பது, 100 பங்கு எடையுள்ள கரைசலில் உள்ள கரை பொருளின் எடை கிராமில் குறிப்பதாகும். எடுத்துக்காட்டாக '3% NaCl கரைசல்' என்றால், ஒவ்வொரு 100 கி. கரைசலிலும் 3 கி. NaCl உம், 97 கி. நீரும் உள்ளன எனப் பொருள்.

அடர்வுச் சதவீதங்களை, மோலார் எண்களாகவோ அல்லது நார்மாலிட்டியிலோ மாற்றவேண்டுமாயின், கரைசலின் ஒப்பு அடர்த்தியைக் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ளவேண்டும்.

பௌதிக விதிப்படி, ஒரு பொருளின் எடை P என்றும், அதன் அடர்த்தி d என்றும், அதன் பருமன் V என்றும் கொண்டால், இம் மூன்று கணியங்களும் கீழ்க்கண்டவாறு தொடர்பு கொண்டிருக்கின்றன.

$$P = Vd \text{ அல்லது } V = \frac{P}{d}$$

இலக்கங்களைக் கொண்ட சில எடுத்துக்காட்டுகளைக் கவனிப்போம்.

எடுத்துக்காட்டு 3. 20·0% சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலின் நார்மாலிட்டியைக் கணக்கிடு.

வழிவகை : முதலில் அட்டவணையிலிருந்து, 20% சல்ஃபூரிச் அமிலத்தின் ஒப்படர்த்தியைக் காணவும். அதன் மதிப்பு

திருத்திய பிறகு, 1·14 ஆகும். பிறகு 100 கி. 20% H_2SO_4 கரைசலின் பருமனைக் கணக்கிடவும்.

$$V = \frac{P}{d} = \frac{100}{1 \cdot 14} = 87 \cdot 7 \text{ மி.லி.}$$

ஒரு லிட்டர் 20% H_2SO_4 கரைசலில் உள்ள H_2SO_4-ன் எடையைக் கிராமில் கணக்கிடவும்.

87·7மி.லிட்டரில் 20·0 H_2SO_4 இருக்கும்.

1,000 ,, x ,,

ஆகவே,

$$x = \frac{1{,}000 \times 20 \cdot 0}{87 \cdot 7} = 228 \text{ கி.}$$

H_2SO_4-ன் இந்த எடை, எத்தனைக் கிராம் சமான எடைக்கு நிகர் என இப்பொழுது கணக்கிடவும். H_2SO_4-ன் கி. சமான எடை, அதன் கி. மூலக்கூறெடையில் பாதியாகையால், அதாவது, 49·04 கி. ஆகையால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$N = \frac{228}{49.04} = 4.65$$

ஆகவே, 20% H_2SO_4 கரைசல் என்பதன் அடர்வு 4.65N ஆகிறது. கரைசலின் மோலார் எண் = 4·65 : 2 = 2.32 ஆகும்.

0·1 HCl அல்லது H_2SO_4 போன்ற அளவறி கரைசல்களை அவற்றிற்குப் பொருந்துகிற அடர் அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து தயார் செய்வது வழக்கம். அடர் அமிலத்தின் அடர்த்தியிலிருந்தும் அதன் அடர்விலிருந்தும் குறிப்பிட்ட பருமன் நீர்த்த அமிலம் தயார் செய்வதற்கு எவ்வளவு பருமன் அடர் அமிலம் தேவை எனக் கணக்கிடலாம். நீர்த்த அமிலக் கரைசலைத் தயாரித்த பிறகு 54ஆவது பிரிவில் விவரித்தபடி அளவறிதல் செய்யலாம். அவ்வாறான அளவறி முறைகளில் பயன்படுத்தப்படும் கணக்கீடுகள் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டில் விவரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டு 4. ஐந்து லிட்டர், உத்தேசமான 0·1 N கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு, 1·84 அடர்த்தியுள்ளதும். 96% H_2SO_4 அமிலமுள்ளதுமான அடர் கரைசலில் எத்தனை மில்லிலிட்டர் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்?

வழிவகை: தயாரிக்கப்பட வேண்டிய 0·1 N கரைசலின் பருமனுக்கு எவ்வளவு கிராம் எடை நீரற்ற H_2SO_4 தேவை

என்பதை முதலில் கணக்கிடு. H_2SO_4-ன் கிராம் சமான எடை $M:2$. அதாவது 49 கி. ஆகையாலும், ஒரு லிட்டர் $0{\cdot}1N$ கரைசலில் 0·1 கி. சமான எடையளவு உள்ளதாலும், மொத்தமாகத் தேவைப்படும் H_2SO_4-ன் அளவு,

$$x = 0{\cdot}1 \times 49 \times 5 \approx 25 \text{ கி.}$$

இந்த எடை H_2SO_4 ஐக் கொண்ட 96% H_2SO_4 கரைசலின் எடையை இப்பொழுது கணக்கிடு.

100 கி. 96% H_2SO_4-ல் 96 கி. H_2SO_4 உள்ளது

y கி. ,, 25 கி. ,, ,,

ஆகவே,

$$y = \frac{25 \times 100}{96} = 26 \text{ கி.}$$

96% H_2SO_4 ஐ, அதற்குப் பொருத்தமான பருமனுக்குக் கணக்கிடுவோம்.

$$V = \frac{26}{1{\cdot}84} = 14 \text{ மி.லி.}$$

ஆகவே, ஐந்து லிட்டர் உத்தேசமான $0{\cdot}1\ N$ H_2SO_4 கரைசலைப் பெறுவதற்கு, சிறு அளவு குடுவை கொண்டு 14 மி.லி. 1·84 அடர்த்தியுள்ள H_2SO_4 ஐ அளந்தெடுக்கவேண்டும். பிறகு அமிலத்தை நீரில் சேர்த்து, கரைசலின் பருமன் 5 லிட்டர் ஆக வைக்க வேண்டும்.

குறிப்பிட்ட நார்மாலிட்டியிலிருந்து மற்றொன்றுக்கும், அல்லது குறிப்பிட்ட அடர்வு நிலைச் சதவீதத்திலிருந்து மற்றொன்றுக்கும் கணக்கிடும் முறைகளைக் கொண்ட சில எடுத்துக்காட்டுகளைப் பார்ப்போம்.

எடுத்துக்காட்டு 5. 2 N HCl கரைசலை $0{\cdot}3\ N$ கரைசலாக மாற்றுவதற்கு 50 மி.லி. கரைசலை எந்த அளவுக்கு நீர்க்க வேண்டும்.[1]

வழிவகை: ஒரு கரைசலின் பருமனையும், அதன் நார்மாலிட்டியையும் பெருக்கினால், அப் பருமனில் கரைந்து நிற்கும் பொருளின் அளவு. மில்லி கிராம் சமான எடை அளவு ஆகும் என 55ஆவது பிரிவில் பார்த்தோம். கரைசலை நீர்க்கும்பொழுது,

1 இக் கணக்கிலும், கீழ்வரும் மற்றக் கணக்குகளிலும், (2 N மற்றும் $0{\cdot}3\ N$) என்று குறிப்பிடும் அடர்வு நிலைகள் முற்றிலும் சரியானவை எனக் கொள்ளப் படுகின்றன. இக் கணக்குகளில் காணும் விடைகளின் திட்ப அளவு, நடைமுறையில் தேவைப்படும் அளவிற்கு, அதாவது 1 மி.லி. அல்லது 0·1 மி.லி. அளவு இருத்தல் வேண்டும்.

அதன் பருமனும் நார்மாலிட்டியும் மாறும். ஆனல், கரைந்து நிற்கும் பொருளின் மில்லி கிராம் சமான எடை அளவு மாறிலியாயிருக்கும். ஆகவே, தரம் பார்த்தலைப் போலவே, நீர்த்தலிலும், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு மெய்யாகிறது.

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டைப் பார்வையிலிருக்கும் கணக்கில் பயன்படுத்தினல்,

$$V \times 0{\cdot}3 = 50{\cdot}0 \times 2$$

ஆகவே,

$$V = \frac{50{\cdot}0 \times 2}{0{\cdot}3} = 333 \text{ மி.லி. ஆகும்.}$$

ஆகவே, 2 N, HCl கரைசலை, 0·3 N கரைசலாக மாற்றுவதற்கு, 50 மி.லி. 2 N கரைசலை, 333 மி.லி. பருமன் வரும் வரை நீர்க்கவேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டு 6. 1 N கரைசலின் எவ்வளவு பருமனில் 0·2 N அடர்வுள்ள 30 மி.லி. பருமன் கரைசலிலுள்ள பொருள் கரைந்திருக்கும்?

வழிவகை: இரு கரைசல்களிலுமுள்ள கரைபொருளினளவு சமமாகையால், கரைசல்களின் பருமன்களையும், அவற்றின் நார்மாலிட்டிகளையும் பெருக்கினல், பெருக்குத் தொகை சமமாயிருக்கும்.

ஆகையால்,

$$V \times 1 = 30{\cdot}0 \times 0{\cdot}2 \text{ மேலும் } V = 6 \text{ மி.லி.}$$

குறிப்பிட்ட நார்மாலிட்டியுள்ள கரைசலின் பருமனை 1 N அடர்வுள்ள சமானமான பருமனுக மாற்றுவதற்குப் பருமனை நார்மாலிட்டியால் பெருக்கவேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டு 7. 14% நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலுடன் (ஒப்படர்த்தி 1·08) எவ்வளவு விகிதத்தில் 54% நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலைச் (ஒப்படர்த்தி 1·33) சேர்த்தால் 20% கரைசல் கிடைக்கும். விடையை எடையிலும் பருமனிலும் கணக்கிடவும்.

வழிவகை: முதலாவது கரைசலின் எடையை x எனவும், இரண்டாவது கரைசலின் எடையை y எனவும் குறிப்பிடவும். கலவையின் மொத்த எடை $(x + y)$ கிராம்கள். இப்பொழுது x கிராம் 54% நைட்ரிக் அமிலத்திலுள்ள தூய்மையான நீரற்ற அமிலத்தின் எடையைக் கணக்கிடவும். 100 கி.–ல் 54 கி. உள்ளது

எனில், 1 கி.-ல் $\frac{54}{100}$ கி. உள்ளது. ஆகையால், x கிராமில் $\frac{54x}{100}$ கி. HNO_3 உள்ளது. இவ்விதமாக 14% அமிலக் கரைசலின் y கிராமில் $\frac{14y}{100}$ கி. HNO_3 உம், $(x+y)$ கிராம் 20% கரைசல் கலவையில், $\frac{(x+y)20}{100}$ கி. HNO_3 உம் உள்ளது. ஆனால், நைட்ரிக் அமிலத்தின் அளவு கலப்பதற்கு முன்னும் பின்னும் சமமாகும். ஆகவே, கீழ்க் கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\frac{54x}{100} + \frac{14y}{100} = \frac{20\,(x+y)}{100}$$

$$54x + 14y = 20x + 20y$$

இச் சமன்பாட்டை மாற்றி அமைத்தால்,

$$\frac{x}{y} = \frac{20-14}{54-20}$$

இம் முடிபின்படி பார்த்தால், 20% நைட்ரிக் அமிலத்தைப் பெறுவதற்கு, 54% அமிலத்தில் 6 பாகமும், 14% அமிலத்தில் 34 பாகமும் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டுமெனத் தெரிகிறது. இவ் விகிதத்திலிருந்து, பருமன் விகிதத்தை எளிதல் கணக்கிட்டு விடலாம்.

54% அமிலத்தில் 6 கி. எடையின் பருமன் $\frac{6}{1\cdot33}$ ஆகும். அதாவது, 4·5 மி.லி. அதேபோன்று 14% அமிலத்தின் 34 கி. எடையின் பருமன் $\frac{34}{1\cdot08} = 31\cdot5$ மி.லி. ஆகும். ஆகவே, 54% அமிலத்தில் 4·5 மி.லி. கரைசலை, 14% அமிலத்தில் 31·5 மி.லி கலக்க வேண்டும்.

கலக்க வேண்டிய அமிலங்களின் பரும அளவு தெரிந்த பிறகு, குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள ஒரு கரைசலில் எவ்வளவு பருமனுள்ள மற்றக் கரைசலைக் கலக்கவேண்டுமென்பதை எளிதில் கணக்கிட்டுவிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, 100 மி.லி. 54% HNO_3 கரைசல் இருந்தால், $\frac{31\cdot5 \times 100}{4\cdot5} = 700$ மி.லி. 14% HNO_3 சேர்க்க வேண்டும்.

நடைமுறையில், கரைசல்களை எடைவிகிதத்தில் கலப்பதற்குக் கீழ்க்கண்ட வரைகோட்டு முறை பயன்படுகிறது.

```
54         6  (i.e., 20 − 14)
    20
14         34 (i.e., 54 − 20)
```

இடப்பக்கம் கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் கரைசல்களின் சதவீத அடர்வுகளை ஒன்றின்மேல் ஒன்றாக எழுதவேண்டும். கலவையின் முடிவான அடர்வை நடுவில் எழுதவேண்டும். வலப்புற மூலை விட்ட எதிர் முனைகளில், முடிவான அடர்விலிருந்து தொடக்கத்திலுள்ள அடர்வுகளைக் கழித்த தொகைகளை எழுதவேண்டும்: ஒரே கிடைகோட்டில் எழுதப்பட்டிருக்கும் கரைசலின் சதவீத எடை அடர்வுகள் ஒவ்வொன்றும் மேற்சொன்னபடி கழித்துக் கிடைத்த தொகைகளைக் குறிக்கின்றன. ஆகையால், நாம் பார்த்துக்கொண்டிருக்கும் இந்த எடுத்துக்காட்டில், படத்தில் காட்டியுள்ளபடி, 54% அமிலத்தில் 6 எடை பாகமும், 14% அமிலத்தில் 34 பாகமும் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்.

கரைசல்களை நீரைவிட்டு விளாவுவதற்கும் இம் முறையைக் கையாளலாம். நீரின் சதவீத அடர்வைப் பூஜ்யமென எடுத்துக் கொள்ளவும். கீழ்வரும் எடுத்துக்காட்டில் இது விளக்கப்பட்டிருக்கிறது.

எடுத்துக்காட்டு 8. 72% சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை (ஒப்பு அடர்த்தி 1·63) 26% அமிலமாக மாற்றுவதற்கு. 100மி.லி அமிலத்தில் எவ்வளவு நீர் சேர்க்கவேண்டுமெனக் கணக்கிடவும்.

வழிவகை: மேற்குறிப்பிட்ட முறையைக் கையாண்டு கணக்கிடுவோம்.

```
72       26
    26
0        46
```

ஆகவே, 26 பாகம் 72% அமிலக்கரைசலுக்கு 46 பாகம் நீர் சேர்க்கவேண்டும். பருமக்கணக்கிலும் காணலாம்.

$$V_{H_2SO_4} : V_{H_2O} = \frac{26}{1.63} : \frac{46}{1} = 16 : 46$$

விகிதக் கணக்குப்படி,

16மி.லி H_2SO_4 உடன் 46மி.லி. H_2O சேர்க்கவேண்டும்

100 ,, ,, x ,, ,,

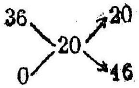
முடிவாக,

$$x = \frac{46 \times 100}{16} \approx 290\text{மி.லி. ஆகும்.}$$

எடுத்துக்காட்டு 9. 1.18 ஒப்படர்த்தியுள்ள 200 மி.லி. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் எவ்வளவு நீர் சேர்த்தால் 1.10 ஒப்படர்த்தியுள்ள அமிலம் கிடைக்கும்?

வழிவகை: முந்திய எடுத்துக்காட்டைப் போன்றது இதுவும். ஆனால், ஒரே ஒரு வேறுபாடு; இங்குச் சதவீத அடர்வுகள் கொடுக்கப்படவில்லை. அவற்றை, ஐந்தாவது பட்டியலிலிருந்து எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். பட்டியலிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் தெரிகின்றன. 1·18 ஒப்படர்த்தியுள்ள அமிலத்தில் 36% HCl உள்ளது. 1·10 ஒப்படர்த்தியுள்ளதில் 20% HCl உள்ளது.

ஆகவே, கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.



ஆகவே, 1·18 ஒப்படர்த்தியுள்ள அமிலத்தில் 20கி. எடையுடன் 16கி. நீரைச் சேர்க்கவேண்டும். பருமக் கணக்கில் பார்த்தால்

$\frac{20}{1{\cdot}18}$ = 17 மி.லி. அமிலம், 16மி.லி. நீர் எனத் தெரிகிறது.

விகிதத்தில் பார்த்தால்,

17மி.லி. HCl உடன் 16மி.லி. நீரைச் சேர்க்கவேண்டும்.

200 ,, ,, x ,, ,,

முடிவாக,

$$x = \frac{200 \times 16}{17} \approx 190\text{மி.லி.}$$

வினாக்களும் உத்திக் கணக்குகளும்: (49 முதல்–57 பிரிவு வரை)

1. பருமனறி பகுப்பாய்வுமுறை என்றால் என்ன? இஃது எடையறி பகுப்பாய்வு முறையினின்று எவ்வாறு வேறுபடுகிறது?

2. 250மி.லி NaOH கரைசலில், 10கி. NaOH உள்ளது. இக் கரைசலின் தர அளவு எவ்வளவு?

விடை T_{NaOH} = 0·04000 கி/மி.லிட்டர்.

3. தரம் பார்க்கும் வினையில், சமானப்புள்ளி என்றால் என்ன? அதை எப்படி நிர்ணயிக்கலாம்?

4. தனித்த அயோடின் பல பொருள்களை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும். எடுத்துக்காட்டாக,

$$I_2 + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HI$$

அயோடின் கரைசல் பழுப்பு நிறமுடைமையாலும், அயோடைடு அயனிகள் நிறமற்றவையாகையாலும், சோடியம் சல்ஃபைட்டுடன், அயோடினைத் தரம்பார்க்கும் வினையில் சமானப் புள்ளியை எவ்வாறு காண்பது? மிகுந்த திட்பமுள்ள விடையைக் காண்பதற்கு, மாவுக் கரைசலைப் பயன்படுத்தலாமா எனக் கூறவும். தரம் பார்க்கும் இவ் வினையின் முடிவில் கரைசலின் நிறமென்ன?

5. $AgNO_3$ கரைசலுடன், NaCl கரைசலைத் தரம் பார்க்கும் வினையில் K_2CrO_4-ன் பங்கு என்ன?

6. எளிதின் மின்பகு அமிலங்களையும் காரங்களையும் மின் கடத்துதிற முறைப்படி தரம் பார்க்கும் வினையின் தத்துவமென்ன?

7. தரம் பார்க்கும் வினைகளில் பயன்படுத்தப்படும் வேதி வினைகள் உட்பட வேண்டிய நிபந்தனைகள் யாவை?

8. பருமனறி பகுப்பாய்வில் பயன்படுத்தப்படும் மிகச் சரியான பரும அலகுகள் யாவை?

9. பியூரெட்டுகளையும் பிப்பெட்டுகளையும், பயன்படுத்தப் படும் கரைசலைக் கொண்டு, பயன்படுத்துவதற்கு முன்னால் உட்புறங்கள் முழுவதும் நனைக்கவேண்டுவது ஏன் என விளக்கவும். இதே முறையை, அளவுக் குடுவைகளுக்கும் பயன்படுத்தலாமா? (அளவுக் குடுவைகள் குறிப்பிட்ட அளவு கரைசல்களைத் தன்னிடத்தே கொள்பவையாகும்.)

10. பிப்பெட்டிலிருந்து கடைசித் துளி கரைசலை ஊதி எடுப்பது கூடாது என்பதற்குக் காரணங்கள் யாவை?

11. ஒரு மாணவன் விழியை, பியூரெட்டின் பிறைத்தளத்தின் கீழ் வைத்துக் காட்சிப்பதிவு செய்கிறான். பரும அளவை இம் முறை எவ்வாறு பாதிக்கும்?

12. 25மி.லி. பருமனுள்ள பிப்பெட்டின் பருமனைச் சரி பார்க்கும்பொழுது, அதன்வழி அளந்தெடுத்த நீரின் எடை (மூன்று சோதனைகளின் சராசரி முடிவு) 24·82கி. நீரின் வெப்ப நிலை 15 செ. பிப்பெட்டினால் அளந்தெடுத்த நீரின் பருமனைக் கணக்கிடவும்.

விடை: 24·87மி.லி.

13. கண்ணுடியின் பெருக்கக் குணகம் 0·000025 ஆகும். 20°C வெப்பநிலையில் அளவீடு செய்யப்பட்ட 200மி.லி. அளவுக் குடுவையை 10°C வெப்பநிலையில் பயன்படுத்தி ஒரு திரவத்தை அளக்கும்பொழுது குடுவையில் உண்டாகும் பருமச் சுருக்கம் எவ்வளவு?

விடை: 0·05மி.லி. (அல்லது 0·025%)

14. 20°C வெப்பநிலையில், 100மி.லி. அளவுக் குடுவையை அளவீடு செய்வதற்கு, பித்தளை எடைகளை (ஒப்படர்த்தி 8·4) 14°C வெப்பநிலையில் பயன்படுத்தி எவ்வளவு நீரை நிறுத்தெடுக்க வேண்டும்? அளவீடு செய்யும்பொழுது சரியாக 100கி. நீரை நிறுத்தெடுக்க நேர்ந்தால், சோதனையிலுள்ள பிழையின் சதவீதமென்ன?

விடை: 99·80கி. + 0·2%

15 சோடியம் கார்பனேட்டு அளவறி கரைசலைத் தயார் செய்வதற்கு, 1·3250கி. வேதிச் சுத்தமான Na_2CO_3ஐ அளவுக் குடுவையில் கரைத்து, நீரைச் சேர்த்து மொத்தப் பருமன் 250மி.லி. ஆகப் பெருக்கப்பட்டது. கரைசலின் டைட்டரைக் கணக்கிடவும்.

விடை: $T_{Na_2CO_3}$ = 0·005300கி/மி.லி.

16. அடிப்படை அளவறி பொருள்கள் என்பன எவை? அவை எந்தெந்தத் தேவைகளைப் பூர்த்தி செய்யவேண்டும்?

17. அளவறி சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைத் தயார் செய்யும்பொழுது, 2.9 மி.லி. அடர் அமிலத்துடன் (உத்தேசமாக 96% அமிலம் அதன் ஒப்படர்த்தி 1.84) நீரைச் சேர்த்து, ஒரு லிட்டர் கரைசல் பெறப்பட்டது. கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் விவரங்களைக் கொண்டு, கரைசலின் மிகச் சரியான டைட்டர் அளவைக் காண முடியுமா?

18. முந்திய கணக்கில் கொடுத்தபடி தயார் செய்யப்பட்ட சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைத் தரம்பார்த்து அளவீடு செய்யும்பொழுது 0·005300 கி/மி.லி. டைட்டர் அளவுள்ள சோடியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலின் பருமன், 25 மி.லி. ஆகும். அமிலக் கரைசலின் பருமன் 24·50 மி.லி. ஆகும். வினையின் வேதிச் சமன்பாடாவது,

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் டைட்டர் அளவைக் கணக்கிடவும்.

விடை: $T_{H_2SO_4}$ = 0.005003 கி/மி.லி,

19. அளவறி மாதிரிகள் என்றால் என்ன? நடைமுறையில் பயன்படும் கரைசல்களின் டைட்டர் அளவுகளை, அளவறி மாதிரிகளைக் கொண்டு அளவிடுவதால் ஏற்படும் நன்மை என்ன?

20. பிழையாக அளவீடு செய்யப்பட்ட கலங்களைக் கொண்டு பகுப்பாய்வு செய்து கணக்கிடப்பட்ட முடிவுகளின் துல்லியம் எந்தச் சூழ்நிலைகளில் மாறாமலிருக்கும்?

21. பின்வரும் பருமனறி பாகுப்பாய்வுகளை விவரிக்கவும் (a) பிப்பெட்டு முறை, (b) தனித்தனி மாதிரிகளைப் பயன் படுத்தும் முறை.

22. கீழ்க்கண்ட தொடர்களுக்கு வரைவிலக்கணம் கூறுக. கிராம் சமான எடை, மில்லி கிராம் சமான எடை, மற்றும் ஒரு கரைசலின் நார்மாலிட்டி.

23. கீழ்வரும் வினைகளில் அமிலங்கள், காரங்கள், உப்புகள் ஆகியவற்றின் கிராம் சமான எடையைக் கணக்கிடவும்.

$$HBr + NH_4OH \longrightarrow NH_4Br + H_2O$$
$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$
$$H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$
$$Mg(OH)_2 + HCl \longrightarrow Mg(OH)Cl + H_2O$$
$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O \longrightarrow 2BaCrO_4 + 2HCl + 2KCl$$

24. கீழ்க்கண்டவற்றின் தர அளவைக் கணக்கிடவும். (a) 1.000 N, HBr, N, H_4OH மற்றும் $BaCl_2$ கரைசல்கள். (b) 0.1000 N, $Ca(OH)_2$ மற்றும் NaCl கரைசல்கள்; (c) 0.02000 N, $K_2Cr_2O_7$ கரைசல்.

இப்பொருள்களெல்லாம் முந்திய கணக்கில் கொடுத்திருக்கும் வினைகளில் செயல்படுவதாகக் கொள்ளவும்.

விடை : (a) 0·08092 கி/மி.லி. 0.03505 கி/மி.லி. 0·1041கி/மி.லி. (b) 0·003705 கி/மி.லி. 0·005844 கி/மி.லி. (c) 0·001471 கி/மி.லி.

25. கீழ்க்கண்ட வினைகளில் செயல்படும் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்கப் பொருள்களின் கிராம் சமான எடைகளைக் கணக்கிடவும்.

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5KNO_3 + 3H_2O$$
$$2CrCl_3 + 3Br_2 + 16KOH \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 6KCl + 6KBr + 8H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O + 3S \downarrow$$

$$KClO_3 + 6HCl + 6FeCl_2 \longrightarrow 6FeCl_3 + KCl + 3H_2O$$

26. கிராம் சமான எடையைக் குறிக்கும் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டில், 'n' எதைக் குறிக்கிறது?

$$\text{கி. சமான எடை} = \frac{M}{n}$$

(a) ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகளில்; (b) பரிமாற்ற வினைகளில்.

27. ஒரு லிட்டர் கரைசலில் கீழ்க்கண்ட எடையளவுள்ள கரைசல்களின் நார்மாலிட்டிகள் எவ்வளவு?

(a) 4·0106 கி. HCl ; (b) 4·8059 கி. H_2SO_4

விடை: (a) 0·1100 ; (b) 0·09797

28. ஒரு HCl கரைசலின் தர அளவு 0·003592 கி./மி.லி. ஆனால், அதன் நார்மாலிட்டி எவ்வளவு?

விடை: 0·09851

29. 0·1205 N H_2SO_4 கரைசலின் தர அளவு என்ன?

விடை: 0 005909 கி./மி.லி.

30. 200 மி.லி. 0·09200 N, KOH கரைசலில் உள்ள காரத்தின் எடை எவ்வளவு?

விடை: 1·032 கி.

31. 0·1200 N சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் 15மி.லி. உடன், 20 மி.லி. நைட்ரிக் அமிலம் கலந்து நடுநிலைமையடைகிறது என்றால், அமிலத்தின் நார்மாலிட்டி, மற்றுத் தர அளவு ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

விடை: நார்மாலிட்டி 0·09000 ; தர அளவு 0·005671 கி/மி.லி.

32. 0·09500 N, KOH கரைசலில் 22·50 மி.லி. உடன் 25·00 மி.லி. H_2SO_4 அமிலம் கலந்து நடுநிலையடைகிறது என்றால், அவ் வமிலத்தில் ஐந்து லிட்டரில் எவ்வளவு எடை H_2SO_4 கரைந்திருக்கும்?

விடை: 20·97 கி.

33. கீழ்க்கண்டவற்றில் எத்தனை கி. சமான எடைகள் உள்ளன என்று கணக்கிடவும். (a) 1·8909 கி. வேதிச் சுத்தமான $H_2C_2O_4$ $2H_2O$; (b) 20 மி.லி. 0.12 N, NaOH கரைசல்.

விடை: (a) 0·03000; (b) 0·0024

34. கீழ்க்கண்டவற்றில் எத்தனை மில்லி கிராம் சமான எடைகள் உள்ளன எனக் கணக்கிடவும்; (a) 0·4240 கி. வேதிச் சுத்தமான Na_2CO_3; (b) 50 மி.லி. 0·02 N H_2SO_4 கரைசல்.

விடை: (a) 8·0000 ; (b) 10

35. ஒரு KOH கரைசலின் நார்மாலிட்டி, தர அளவு ஆகியவற்றைக் கணக்கிடவும். இக் காரத்தில் 26மி.லி. கரைசல், 0.1560கி. வேதிச் சுத்தமான ($H_2C_4H_4O_4$) சக்ஸினிக் அமிலத்துடன் கலந்து நடுநிலையாக்கப்படுகிறது.

விடை : N = 0·1016; T = 0.005700 கி./மி.லி.

36. ஒரு மாதிரியில் $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ -ன் சதவீதமென்ன? குறிக்கப்படாத அளவு நீரில் 0·1500கி. மாதிரிப் பொருளான அமிலம் கரைக்கப்பட்டு, அக் கரைசல், 25·6 மி.லி. 0·09000 N, KOH கரைசலுடன் செயல்பட்டு நடுநிலையடைகிறது.

விடை : 96·79%

37. T_{HCl/Na_2CO_3} மற்றும் $T_{Na_2CO_3/HCl}$ ஆகிய இரு தொடர்களின் பொருளை விளக்கவும். இவ் விரண்டு தர அளவுகளும், எப் பொருளின் எடையளவைக் கிராமில் குறிக்கின்றன?

38. தரம் பார்க்கும் வினையில், 0.0340 கி. $AgNO_3$ உம், 20மி.லி. HCl சரைசலும் சமானமெனக் கண்டறியப்பட்டது. $T_{HCl/Ag}$ ஐக் கணக்கிடவும்.

விடை: 0·001077 கி/மி.லி, Ag

39. 0·1144 கி. Na_2CO_3 உடன் தரம் பார்க்கும் வினையில் 27·65மி.லி. HCl கரைசல் செயல்படுகிறது எனின், $T_{HCl/CaO}$ -ன் மதிப்பு எவ்வளவு (முந்திய கணக்கைப் பார்க்கவும்)?

விடை: 0·002189கி. CaO மி.லி.

40. சூப்பர் ஃபாஸ்பேட்டிலுள்ள P_2O_5-ன் அளவைக் காணும் பொழுது, ஒரு சூப்பர்ஃபாஸ்ஃபேட் கரைசலிலுள்ள H_3PO_4ஐ, NaOH உடன் தரம் பார்க்கப்பட்டது. இங்கு NaH_2PO_4 உண்டாகிறது. இவ் வினையில் 0·1035 கி.$H_2C_2O_4$ உடன் 25·15மி.லி NaOH செயல்படுகிறது எனின், T_{NaOH/P_2O_5} -ன் மதிப்பு எவ்வளவு?

விடை: 0.006486 கி. P_2O_5/மி.லி.

41. 0·2000கி. எடையுள்ள ஒரு தாதுவைக் கரைத்துக் கிடைத்த $FeCl_2$ கரைசலுக்கு ஒரு தரம் பார்க்கும் வினையில், 20·00 மி.லி. டைக்ரோமேட் கரைசல் தேவைப்படுகிறது. டைக்ரோமேட்டின் $T_{K_2Cr_2O_7}/Fe$ = 0·006500கி/மி.லி. ஆகும். அப்படியானால், தாதுவிலுள்ள இரும்பின் சதவீதம் எவ்வளவு?

விடை: 65·00%

42. ஒரு 0·09000 N, H_2SO_4 கரைசலின் தர அளவுகள் கீழ்க் கண்டவற்றில் எவ்வளவு எனக் கணக்கிடவும். (a) $Ba(OH)_2$; (b)NH_3; (c) N.

விடை: (a) 0·007712கி/மி.லி. (b) 0·001533கி/மி லி. (c) 0·001261 கி/மி.லி.

43. 22மி.லி. 0·1200N HCl கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும் வினையில் செயல்படும் Na_2CO_3 கரைசலிலுள்ள சோடியம் கார்பொனேட்டின் எடையைக் கணக்கிடவும். (a) பயன்படுத்தப் படும் HCl கிராம் சமான எடைகளில்; (b) $T_{HCl\ Na_2CO_3}$ அளவில்.

$$\text{கி. சமான எடை}(Na_2CO_3) = \frac{M}{2} = \frac{106}{2} = 53{\cdot}00$$

விடை: 0·1399கி.

44. 20 - 30மி.லி. 0·1N H_2SO_4 கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும் வினையில் செயல்படுவதற்கு வேதிச் சுத்தமான Na_2CO_3ஐ எவ்வளவு எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்?

விடை: சுமார் 0·11 முதல் 0·16கி. வரை

45. 20மி லி. 0·0300N $FeSO_4$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும் வினையில் செயல்படுவதற்கு 0·0200N $KMnO_4$ கரைசல் எவ்வளவு மி.லி. தேவைப்படும்?

விடை: சுமார் 0·11. 016கி.

46. N $FeSO_4$ கரைசலின் 0·3000-ன் 20·00 மி.லி.-ன் தரம் பார்க்கும் வினையில் N $FeSO_4$ கரைசலில் 0·200 மி.லி. எவ்வளவு தேவைப்படுகிறது?

விடை: 30·00மி.லி.

47. ஒரு மி.லி. கரைசலைச் சேர்த்தால், கால்சிய உப்புக் கரை சலிலிருந்து 1மி.கி. Ca^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்யக்கூடிய (NH_4OH உள்ள கரைசலில்) கரைசல் தயார் செய்யவேண்டும். இதற்கு எந்த எடையிலுள்ள வேதிச் சுத்தமான $H_2C_2O_4.2H_2O$ஐ எடுத்து, நீரிற் கரைத்து, 250·0மி.லி. அளவுக் குடுவையில் தயார் செய்யவேண்டும்?

விடை: 0·7863கி.

48. 0·2000கி. எடையுள்ள இரும்புத் தாதுவைக் கரைத்துக் கிடைத்த $FeCl_2$ கரைசலில் உள்ள இரும்பில் 0·5% அளவிற்குச் சமமாகத் தரம்பார்க்கும்.வினையில் ஒரு பொட்டாசிய ம்டைக்ரோமேட்டுக் கரைசல் 1மி.லி. தேவைப்படுகிறது என்னில், $K_2Cr_2O_7$-ன் தர அளவு எவ்வளவு?

விடை: $T_{K_2Cr_2O_7}$ = 0·000878கி/மி.லி.

49. ஒப்படர்த்தி 1·396 உள்ளதும் 40% அடர்வுள்ளதுமான $CaCl_2$ கரைசலின் நார்மாலிட்டியைக் கணக்கிடவும்.

விடை; உத்தேசமாக 10 N.

50. 10% NH_3 கரைசலின் மோலார் அடர்வைக் கணக்கிடவும் (ஒப்படர்த்தி 0·958).

விடை: உத்தேசமாக 5·6*M*.

51. மூன்று லிட்டர் 0·1000*N* கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு எத்தனை மில்லி லிட்டர் 2·00*N*, HNO_3 எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும்?

விடை: 150மி.லி.

52. 23·8மி.லி. 0·20*N* HCl கரைசலுக்குச் சமானமாக 1*N* HCl-ன் பருமன் எவ்வளவு?

விடை: 4·8மி.லி.

53. 5 லிட்டர் 0·1*N* கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு, ஒப்படர்த்தி 1·098 உள்ளதும், 20% அடர்வுள்ளதுமான HCl கரைசலில் எத்தனை மி.லி. தேவைப்படும்?

விடை: 83மி.லி.

54. 25*N* HCl கரைசலைப் பெறுவதற்கு, ஒப்படர்த்தி 1·19 உள்ளதும் 37·23% அடர்வுள்ளதுமான 50மி.லி. HCl கரைசலுடன் ஒப்படர்த்தி 1·047 உள்ளதும் 10% அடர்வுள்ளதுமான HClஐ, எத்தனை மி.லி. சேர்க்கவேண்டும்.

விடை: 46மி,லி.

55. 200மி.லி. பருமனுள்ள 46% NHO_3 கரைசலுடன் (ஒப்படர்த்தி 1.285) எவ்வளவு நீரைச் சேர்த்தால் 10% அடர்வுள்ள கரைசல் கிடைக்கும்?

விடை; 925மி.லி.

56. ஒப்படர்த்தி 1·193 உள்ள HNO_3 கரைசலைப் பெறுவதற்கு, ஒப்படர்த்தி 1 405 உள்ள HNO_3 ஒரு லிட்டர் கரைசலில் எவ்வளவு நீர் சேர்க்கவேண்டும்?

விடை: 1,581மி.லி.

5. நடுநிலையாக்கல் முறை

(The Neutralization Method)

58. நடுநிலையாக்கல் முறையின் தத்துவம் (The Principle of the Neutralization Method)

நடுநிலையாக்கல் வினைக்குப் பொருத்தமான எல்லாப் பருமனறி அளவீடுகளும் நடுநிலையாக்கல் முறையில் தொடர்புள்ளவையாகும்.

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

இம் முறையில் ஓர் அளவறி அமிலக் கரைசலைக் கொண்டு ஒரு காரத்தை அளவறி அளவீடு செய்யலாம்; அல்லது அளவறி காரக் கரைசலைக் கொண்டு ஓர் அமிலத்தை அளவறி அளவீடு செய்யலாம்.[1]

இம் முறை, வேறு பல பருமனறி அளவீடுகளிலும் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, நீராற் பகுக்கப்பட்டுக் காரத்துவக் குணமுள்ள கரைசலைக் கொடுக்கும் Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$ போன்ற உப்புகளை, அமிலங்களுடன் தரம் பார்க்கும் வினையில் ஈடுபடுத்தி அளவீடு செய்யலாம். வன்னீரின் வன்மையளவை அறியலாம். அமோனிய உப்புகளின் அளவறிதல் கரிம சேர்மங்களிலுள்ள நைட்ரஜன் அளவறிதல் முதலியன.

நடைமுறையில், நடுநிலையாக்கல், வினைகளில் பயன்படும் கரைசல்களாவன; HCl அல்லது H_2SO_4 போன்ற அமிலங்களும், NaOH அல்லது KOH போன்ற காரங்களும். இப் பொருள்கள் அடிப்படை அளவறி பொருள்களுடன் வேறுபட்டவையாகும். ஆகவே, இப் பொருள்களின் அளவறி கரைசல்கள், அப் பொருள்களைக் குறிப்பிட்ட அளவு நிறுத்தெடுத்து நீரிற் கரைத்து அடைந்துவிட முடியாது. அவற்றைத் தரம்பார்த்தல்

1 51ஆவது பிரிவில் கொடுத்துள்ள அடிக்குறிப்பைக் காணவும்.

முறையால் அளவறிதல் செய்யவேண்டும். அல்லது எடையறி முறையைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

சாதாரணமாக, தரம்பார்க்கும் வினைகளில் பயன்படுத்தப் படும் அடிப்படை அளவறி பொருள்கள் $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ உம், Na_2CO_3 உம் ஆகும். இப் பொருள்கள் அவற்றின் 'வாய்பாட்டை ஒட்டிச் சுத்தமாகக் கிடைக்கின்றன. முன்பு சுட்டிக் காட்டியபடி இப் பொருள்களின் கரைசல்கள் காரத்துவமுள்ளவையாகையால், அமிலங்களுடன் தரம்பார்க்கும் வினையில் ஈடுபடுத்தலாம்.

காரங்கள் பொதுவாக, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ அல்லது $H_2C_4H_4O_4$ ஆகிய ஏதாவதொரு அமிலத்தைக் கொண்டு அளவறியப் படுகிறது. இவ்விரண்டு அமிலங்களும் படிக வடிவுள்ளவையாகும். அவை நல்லசுத்தமான நிலையிலும், அவற்றின் வாய்பாட்டுக்குத் தகுந்த நிலையிலும் கிடைக்கின்றன. ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைவிட அடிப்படை அளவறி பொருளாகச் சக்ஸினிக் அமிலம் பெரிதும் பயன்படும். ஏனெனில், சக்ஸினிக் அமிலத்தில் படிகநீர் இல்லாமை யால், தனித்து இருக்கும்பொழுது படிகநீர் ஆவியாக மாறி வாய்பாட்டிற்கும், அதன் உண்மை நிலைக்கும் வேறுபாடு ஏற்பட வாய்ப்பில்லை.

எந்த நீர்க்கரைசலிலும், அதன் வினைபடும் தன்மை எப்படி இருப்பினும், அதில் H^+ அயனிகளும், OH^- அயனிகளும் உள்ளன என்று பண்பறி பகுப்பாய்வுகளைப் படிக்கும்பொழுது கண்டோம்[1]. இவ்விரு அயனிகளின் அடர்வுப்பெருக்குத் தொகை, குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு மாறிலியாகும்.[2] 22° செ.வெப்ப நிலையில் எந்த நீர்க் கரைசலிலும்,

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad \ldots \quad (1)$$ ஆகும்.

VII அட்டவணையில், அயனிப் பெருக்கமான KH_2O வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து அதிகரிக்குமெனத் தெரிகிறது.

பல வெப்ப நிலைகளில் அயனிப் பெருக்கம் KH_2O

1 V. அலெக்ஸியேவ் எழுதிய 'பண்பறிபகுப்பு' 39ஆவது பிரிவு (கோஸ்கி மிஸ்டாட், 1960) மற்றும் அவர் எழுதிய 'பண்பறி சிற்றளவு' 19ஆவது பிரிவு (கோஸ்கிமிஸ்டாட், 1962) பார்க்கவும்.

2 உண்மையில், இவ் வயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்குத் தொகையல்ல மாறிலி. இவ்வயனிகளின் வினைவலிவுகளின் (activity) பெருக்குத் தொகைதான் மாறிலியாகும்: அதாவது,

$$a_{H^+} \cdot a_{HO} = K_{H_2O}$$

அட்டவணை 7.

பல வெப்ப நிலைகளில் நீரின் அயனிப்பெருக்கம் (K_{H_2O})

வெப்ப நிலை 0° செ.	K_{H_2O}	$[H^+]=[OH^-]$	வெப்ப நிலை $^{\circ}C$	K_{H_2O}	$[H^+]=[OH^-]$
0	$0{\cdot}13\times10^{-14}$	$0{\cdot}36\times10^{-7}$	40	$3{\cdot}80\times10^{-14}$	$1{\cdot}95\times10^{-7}$
10	$0{\cdot}36\times10^{-14}$	$0{\cdot}59\times10^{-7}$	50	$5{\cdot}60\times10^{-14}$	$2{\cdot}40\times10^{-7}$
20	0.86×10^{-14}	$0{\cdot}93\times10^{-7}$	60	$12{\cdot}6\times10^{-14}$	$3{\cdot}50\times10^{-7}$
22	$1{\cdot}00\times10^{-14}$	$1{\cdot}00\times10^{-7}$	80	$34{\cdot}0\times10^{-14}$	$5{\cdot}80\times10^{-7}$
30	$1{\cdot}89\times10^{-14}$	$1{\cdot}37\times10^{-7}$	100	$74{\cdot}0\times10^{-14}$	$8{\cdot}60\times10^{-7}$

மின்பகுப்பு விதிப்படி கரைசல்களின் காரத்துவம் OH^- அயனிகளைப் பொறுத்தும், அமிலத்துவம் H^+ அயனிகளைப் பொறுத்தும் அமைகின்றன. நீரிலும், மற்ற நடுநிலை நீர்க் கரைசல்களிலும், இவ்வயனிகளின் அடர்வுகள் சமமாயிருக்கும். ஆகவே, 22° செ. வெப்ப நிலையில், இவ் வடர்வுகளின் மதிப்புகளாவன:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்}$$

அமிலக் கரைசலில்,

$[H^+] > [OH^-]$ அதாவது, $[H^+] > 10^{-7}$ மற்றும் $[OH^-] < 10^{-7}$

காரக் கரைசலில்,

$[H^+] > [OH^-]$ அதாவது, $[H^+] > 10^{-7}$ மற்றும், $[CH^-] > 10^{-7}$

முதல் சமன்பாட்டில் காட்டியபடி, H^+ மற்றும் OH^- ஆகியவற்றின் அடர்வுகள் எதிர் விகித சமமாய் இருப்பதால், இவ்வயனிகளின் ஏதாவதொன்றின் அடர்வைக்கொண்டு, கரைசல்களின் வினைகளை அளவறி முறைப்படி சுட்டிக் காட்டிவிடமுடியும். மற்ற அயனியின் அடர்வு கணக்கிட்டுக் கண்டு கொள்ளலாம். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வு 10^{-10} கி. அயனி/லிட்டர் என்றால், அதன் OH^- அயனி அடர்வாவது,

$$10^{-14}/10^{-10} = 10^{-4}$$

கரைசல் காரத்துவமுள்ளதாயிருக்கும்.

H^+ அல்லது OH^- அயனிகளின் உண்மையான அடர்வுகளைக் குறிப்பதற்கு மாறாக, கரைசலில் வினைகளை, அவற்றின் எதிர் மறை மடக்கை அல்லது ஹைட்ரஜன் அயனி அல்லது ஹைட்

ராக்சைல் அயனி அடுக்குக்குறி pH மற்றும் pOH எனக் குறிப்பது வசதியாயிருக்கும். ஆகவே[1],

$$pH = -\log [H^+] ; pOH = -\log [OH^-]$$

முதல் சமன்பாட்டிற்கு மடக்கையெடுத்து, குறியை மாற்றியமைத்தால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14$$

அல்லது

$$pH + pOH = 14 \qquad (2)$$

அட்டவணை VIII-ல், H^+ அயனி OH^- அயனி அடர்வுகள் ஆகியவற்றிற்குள்ள தொடர்பு, pH மற்றும் pOH ஆகியவற்றிற்குள்ள தொடர்பு மற்றும் கரைசலில் வினைக்குணங்கள் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன.

எட்டாவது அட்டவணையிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் தெளிவாகிறது. (a) நடுநிலைக் கரைசல்களில் pH மற்றும் pOH ஆகியவற்றின் மதிப்பு 7 ஆகும். (b) அமிலக் கரைசலில் pH–ன் மதிப்பு 7 ஐவிடக் குறைவு, மற்றும் அமிலத்துவம் அதிகமாக ஆக pH–ன் மதிப்புக் குறையும். (c) காரக் கரைசல்களில் pH–ன் மதிப்பு 7 ஐ விட அதிகம். மேலும் காரத்துவம் கூடக்கூட pH–ன் மதிப்பும் உயரும். (d) pH–ல் ஒன்று கூடினுல், H^+ அயனி அடர்வில் பத்து மடங்கு குறைகிறது.

காரக் கரைசலுடன் அமிலக் கரைசலைத் தரம் பார்க்கும் வினையில் ஈடுபடுத்திஞல், காரத்திலுள்ள OH^- அயனிகள் அமிலத்திலுள்ள H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து விடுவதால், ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு குறையும். மற்றும் கரைசலின் pH-ன் மதிப்பு உயரும். ஒரு குறிப்பிட்ட pH அளவை எட்டியவுடன், சமானப் புள்ளியை அடைந்து விடுவதால், மேலும் காரத்தைச் சேர்ப்பதை நிறுத்தவேண்டும்.

ஒரு காரக் கரைசலை, அமிலக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும் வினையில் ஈடுபடுத்தும்பொழுது, OH^- அயனிகளை, H^+ அயனிகள் நீக்கிவிடுவதால், H^+ அயனியின் அடர்வு சீராகக் குறைந்து, கரைசலின் pH மதிப்பு உயருகிறது, குறிப்பிட்ட pH மதிப்பு

1 சென்ற பக்கத்தினடியில் கொடுத்திருக்கும் குறிப்புப்படி, pH மற்றும் pOH என்பன அயனிகளின் வினைவலிவுகளின் எதிர்மறை மடக்கையாக, பிழையின்றிச் சித்திரிக்கலாம்.

$$pH = -\log a_{H^+} \text{ மற்றும் } pOH = -\log a_{OH^-}$$

இங்கு அயனிகளின் வினைவலிவுகளைவிட்டு அவற்றின் அடர்வுகள் பயன்படுகின்றன. ஏனெனில், இம் மாற்றம் pH–ன் மதிப்பை அதிகம் பாதிப்பதில்லை. ஆகையால், இறுதியில் கிடைக்கும் முடிவு சிறிதும் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

வந்தவுடன், சமான நிலையை அடைந்து விடுவதால், தரம் பார்க்கும் வினை இந்த நிலையில் நிறுத்தப்பட வேண்டும்.

அட்டவணை 8.

pH, pOH, [H+], [OH⁻], ஆகியவற்றிற்கும் கரைசலின் நிலைக்குமுள்ள தொடர்பு[2]

[H+]	[OH⁻]	pH	pOH	கரைசலின் நிலை
1	10^{-14}	0	14	↑ அமிலம்
10^{-1}	10^{-13}	1	13	
10^{-2}	10^{-12}	2	12	
10^{-3}	10^{-11}	3	11	
10^{-4}	10^{-10}	4	10	
10^{-5}	10^{-9}	5	9	
10^{-6}	10^{-8}	6	8	
10^{-7}	10^{-7}	7	7	நடுநிலை
10^{-8}	10^{-6}	8	6	காரம் ↓
10^{-9}	10^{-5}	9	5	
10^{-10}	10^{-4}	10	4	
10^{-11}	10^{-3}	11	3	
10^{-12}	10^{-2}	12	2	
10^{-13}	10^{-1}	13	1	
[1] 10^{-14}	1	14	0	

வினையில் ஈடுபடும் பொருள்களின் தன்மை மற்றும் அவற்றின் அடர்வு ஆகியவற்றைப் பொறுத்துச், சமான நிலையின் pH மதிப்பு மாறும்.

எடுத்துக்காட்டாக, எளிதில் மின்பகு அமிலத்தை எளிதில் மின்பகு காரத்தைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும் வினை கீழ்க்கண்ட வகையில் அமைந்திருக்கிறது.

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

இங்குச் சமான நிலையை அடைந்தவுடன், சேர்த்த காரமும் தரம் பார்க்கும் வினையில் ஈடுபட்ட அமிலம் சமானமாகின்றன. அதாவது, அந்த நிலையில் கரைசலில், வினையில் உண்டான NaCl

1 செங்குத்தான அம்புக்குறிகள், அமிலத்துவமும், காரத்துவமும் உயரும் திக்குகளைக் காட்டுகின்றன.

2 சமான நிலையில் pH மதிப்பைக் கணக்கிடும் முறை பின்பு விவரிக்கப்படும்.

மட்டுமே இருப்பதாகக் கொள்ளவேண்டும். அதாவது அதிகமான அளவு அமிலம் அல்லது காரம் சேர்க்கப்படவில்லை. எளிதில் மின்பகு அமிலமும் காரமும் சேர்ந்து கிடைத்த உப்புகள் நீராற் பகுபடுவதில்லையாகையால், கரைசலின் pH மதிப்பு 7 ஆகும்.

ஆகவே, இங்குச் சமான நிலையில் pH மதிப்பு 7 ஆகும். வேறு எந்த எளிதில் மின்பகு அமிலமும் காரமும் சேர்ந்த போதிலும் இதே முடிவுதான் உண்டாகும்.

இருப்பினும், எளிதில் மின்பகா அமிலமான அசட்டிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தினால், தரம் பார்க்கும் வினையில் கீழ்க் கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O$$

நடுநிலையில், கரைசலில் CH_3COONa உப்பு உண்டாவதால் அது கீழ்க்கண்டபடி நீராற் பகுக்கப்படுகிறது.

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$$

நீராற் பகுத்தல் என்னும் வினை, நடுநிலையாக்கல் வினைக்கு எதிரானது எனத் தெரிகிறது. இங்குத் தரம் பார்க்கும்போது நிகழும் வினை ஒரு மீள் வினையாகச் செயல்படுகிறது. அது முற்றுப் பெறும் வினையாகச் செயல்படுவதில்லை. பயன்படுத்தப் பட்ட அமிலமும், காரமும் சிறிதளவு தனித்துக் கரைசலில் நிற்கின்றன. நடுநிலைமையில், தனித்து நிற்கும் அமிலத்தினளவும், காரத்தினளவும் சமானமான அளவுகளாக இருக்கும். இருப் பினும், அசட்டிக் அமிலம் பெரும்பான்மையும், பிரிகையாகாத மூலக்கூறுகளாகவும், மிகச் சிறிய அளவில் H^+ அயனிகளைக் கொடுப்பனவாகவும் உள்ளன. ஆனல், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு அனேகமாக முழுமையாகப் பிரிந்து நிற்பதால்) காரம், ஹைட் ராக்சில் அயனிகளைப் பெரும்பான்மையில் கொடுக்கிறது.

ஆகவே, HCl ஐப் பயன்படுத்தும்பொழுது தரம் பார்க்கும் வினையை pH = 7 என்னும் நிலையில் நிறுத்துவது போன்று இங்கு நிறுத்தாமல், pH > 7 வரும்வரை தொடரவேண்டும்.

நீராற்பகுத்தல், வினையிலுள்ள அயனிச் சமன்பாட்டைப் பார்த்தால், எளிதில் மின்பகா அமிலமும் எளிதில் மின்பகு காரமும் சேர்ந்து கிடைத்த உபபுக் கரைசல். காரக்குணம் படைத் திருக்குமென நன்கு விளங்குகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, நீராற் பகுத்தலைக் காட்டும் சமன்பாட்டைப் பார்த்தால்,

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$$

அதைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாமெனத் தெரிகிறது.

$$Na^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

சோடியம் அயனி மாருமல் இருபுறமும் உள்ளதாகையால் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

இங்குக் காட்டியிருக்கும் அயனிச் சமன்பாட்டைப் பார்க்கும் பொழுது, நீராற் பகுக்கும் வினையை ஒட்டி OH^- அயனிகளின் அடர்வு உயர்வது தெரிகிறது. ஆகையால், கரைசல் காரத்துவமுள்ளதாகி விடுகிறது.

இவ்விதமாக, எளிதில் மின்பகா, காரத்தையும் எளிதில் மின்பகு அமிலத்தையும் தரம்பார்க்கும் வினையில் ஈடுபடுத்தும் பொழுது, எடுத்துக்காட்டாக,

$$NH_4OH + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O$$

இங்கு, நடுநிலைப்புள்ளியில் செயல்படும் வினையின் தன்மையை NH_4Cl உப்பு நீராற் பகுக்கப்படுவதைக் கொண்டு அறியலாம். அதாவது, நீராற் பகுக்கப்படும்பொழுது, H^+ அயனி அடர்வு அதிகப்படுகிறது.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

ஆகவே, இங்கு, நடுநிலைப்புள்ளியில் கரைசலின் pH மதிப்பு 7 ஐ விடக் குறைவாயிருக்கும்[1].

மேற்கூறியவற்றைச் சுருங்கச் சொன்ஞல் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது. வினையில் செயல்படும் அமிலம், மற்றும் காரம் ஆகியவற்றின் தன்மைகளைப் பொறுத்து, தரம் பார்க்கும் வினைகளை வெவ்வேறு pH மதிப்புகளில் நிறுத்தவேண்டுமெனத் தெரிகிறது.

59. நடுநிலையாக்கல் முறையில் பயன்படும் நிலைகாட்டிகள் (Indicators for the Neutralization Method)

நடுநிலையாக்கல் வினை செயல்படும் பொழுது நிறமாற்றம் போன்ற கண்ணுக்குப் புலப்படக்கூடிய மாற்றம் எதுவும் நிகழுவதில்லை. ஆகவே, நடுநிலையைக் காண்பதற்கு தரம் பார்க்கும் கரைசலுடன் நிலைகாட்டியைச் சேர்க்கவேண்டும்.

1 நீராற் பகுத்தலைப்பற்றிய முழு விவரங்களை V. அலெக்ஸியேவ் அவர்களின் 'பண்பறி பகுப்பு, 41ஆவது பிரிவு (கோஸ்கிமிஸ்டாட், 1960) அல்லது அவர் எழுதிய 'பண்பறி சிற்றளவு பகுப்பு' 46வது பிரிவு (கோஸ்கிமிஸ்டாட், 1952) பார்க்கவும்.

கரைசலின் pH மதிப்புக் குறிப்பிட்ட அளவு வந்தவுடன் நடுநிலை வந்ததாக அறியலாமென முன்னால் கண்டோம். ஆகவே, pH மதிப்பு மாறுவதற்குத் தகுந்தாற்போல் நிறமாற்றமடையும் பொருள்களை நிலைகாட்டிகளாகப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். லிட்மஸ், பினால்ஃப்த்தாலின், மீத்தைல் ஆரஞ்சு மற்றும் பிற பொருள்களாகும். இவை ஒவ்வொன்றும், குறிப்பிட்ட குறுகிய எல்லை அளவு pH மதிப்புகளில் நிறமாற்றமடையும். இந்த pH எல்லையானது, அமிலம் அல்லது காரம் ஆகியவற்றின் தரத்தைப் பொறுத்தது அல்ல. ஆனால், அந் நிலைகாட்டிகளின் குணங்களைப் பொறுத்ததாகும். இக் காரணத்தினால், நிலைகாட்டிகள், நடுநிலையில் நிறமாற்றமடையாமல், அதற்குச் சற்றுத் தள்ளி நிறமாற்றமடைகின்றன. இவ்விதமாகச் சற்றுத்தள்ளி நிறமாற்றமடைவதால் உண்டாகும் பிழைக்குத் தரம் பார்த்தலில் நிலைகாட்டிப்பிழை எனப் பெயர். இப் பிழையின் மதிப்பு, பயன்படுத்தப்படும் நிலைகாட்டி, அமிலம் மற்றும் காரம் ஆகிய இவற்றின் குணங்களைப் பொறுத்து மாறும். சரியான நிலைகாட்டியைப் பொறுக்கி எடுத்துவிட்டால், இப் பிழையின் மதிப்பு மிகக் குறைந்து, ஒத்துக்கொள்ளும்படியாக அமைந்துவிடும். மாறாக, ஒவ்வாத நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுத்துவிடின், பிழை மிகைப் பட்டுவிடும்.

சாதாரணமாகப் பெரும்பான்மையாகப் பயன்படுத்தப்படும் நிலைகாட்டி, மீத்தைல் ஆரஞ்சு ஆகும். இது காரத்துடன் மஞ்சள் நிறத்துடனும், அமிலத்துடன் சிவப்பு நிறத்துடனும் இருக்கும். இருப்பினும், 0·1N அசட்டிக் அமிலத்துடன் 0·1N சோடியம் ஹைட்ராக்சைடைக் கொண்டு தரம்பார்க்கும் பொழுது, நிலைகாட்டி இளஞ்சிவப்பு அல்லது ஆரஞ்சு நிறமாக மாறும்.[1] இந் நிலையில் CH_3COOH-ல் சுமார் 15% தான் நடுநிலையாக்கப்பட்டிருக்கும் இங்கு நிலைகாட்டிப் பிழை 85% ஆகையால், மிக அதிகமாக உள்ளதாகும்.

மேலெழுந்தவாரியாகப் பார்க்கும் பொழுது எப்படியும் சரியான முடிவை அடைய முடியுமெனத் தோன்றலாம். 15% அமிலத்தை நடுநிலைப்படுத்த எவ்வளவு காரம் தேவை என்பது பிழையறத் தெரிந்தால், 100% அமிலத்திற்கு எவ்வளவு தேவை என்று கணக்கிட்டு விடலாமெனத் தோன்றுகிறது.

1 சிவப்பிற்கும், மஞ்சளுக்கும் இடையிலுள்ள ஆரஞ்சு நிறம் கண்டவுடன், மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தும் தரம் பார்க்கும் வினைகள் நிறுத்தப்படுகின்றன.

உண்மையில் அஃது அவ்வளவு எளிதன்று. ஏனெனில், இங்கு நிலைகாட்டி, திடீரென நிறமாற்றமடைவதில்லை (அதாவது, ஒரு துளி காரத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது) ஆனல், நிறமாற்றம் சீராகவும் தாமதமாகவும் நடைபெறுகிறதும், 25 மி.லி. 0·1 N CH_3COOHஐ அதே அடர்வுள்ள NaOHஐக் கொண்டு தரம் பார்க்கும்பொழுது, நிலை காட்டியின் சிவப்பு நிறந்திலிருந்து ஆரஞ்சு நிறத்திற்கு மாறுவதற்குச் சுமார் 4மி.லி. காரம் தேவைப் படும். ஆகையால், CH_3COOH ஐ, NaOH கொண்டு தரம் பார்க்கும் வினைக்கு, மீத்தைல் ஆரஞ்சு முற்றிலும் பொருந்தாத நிலைகாட்டி என நன்கு விளங்குகிறது. ஏனெனில், தரம் பார்க்கும் வினையை எந்த இடத்தில் நிறுத்தவேண்டுமென்பது தெளிவாகத் தெரியவில்லை. மாருக, இதே. தரம் பார்க்கும் வினை பினஃப்த் தலீனைக் கொண்டு செயல்பட்டால், வினை முடிவுறுந் தருவாயில் ஒரே ஒரு துளி காரம் சேர்த்தவுடன் திடீரென நிறமாற்றமேற் பட்டு இளஞ்சிவப்பு நிறம் தோன்றும். இங்கு நிலைகாட்டிப் பிழை சுமார் 0·02% தான். அதாவது, சோதனைகளில் சாதாரணமாக நிகழக்கூடிய பிழை எல்லைக்குட்பட்டதாகும்.

மேலே காட்டிய எடுத்துக்காட்டுப்படி, சரியான நிலை காட்டியைத் தேர்ந்தெடுப்பது எவ்வளவு முக்கியமானது என்று தெரிகிறது. இந்த அடிப்படைக் கருத்தைப் புரிந்து கொள் வதற்கு, நிலைகாட்டிகளின் கொள்கைகளைப் புரிந்துகொள்ள வேண்டும்.

60. நிலைகாட்டிகளின் கொள்கை (Theory of Indicators)

பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில், நிலைகாட்டிகள் எவ்வளவு முக்கியத்துவமுள்ளவை என வேதியியல் வல்லுநர்கள் நீண்ட நாட்களாக அறிந்திருக்கிருர்கள். இருப்பினும் சென்ற நூற் ருண்டு இறுதிவரை, நிலைகாட்டிகளைப்பற்றிய ஆராய்ச்சி சோதனை வழியாக மட்டுமே நடந்தது ஆகையால், ஒரு நிலைகாட்டி எக் காரணங்களினல் நிறத்தை மாற்றகிறது என்பதை யாரும் அறியவில்லை. இதற்குக் காரணம், பொதுவாக நிலைகாட்டிகளைப் பற்றிய வேதியியல் விதி இல்லாததுதான்.

1887 ஆம் ஆண்டு, மின்பகுப்புக்கொள்கையை S. அர்ரீனியஸ் அவர்கள் வகுத்த பிறகு, இதற்கு ஒரு வழி பிறந்தது. இதற்குப் பிறகு எழே ஆண்டுகளில், நிலைகாட்டிகளின் அயனிக் கொள் கையை ஆஸ்வால்டு வெளியிட்டார்.

இக் கொள்கையின்படி, நடுநிலைகாட்டிகள் எளிதில் மின்பகா கரிம அமிலங்களாகவோ, அல்லது காரங்களாகவோ இருக்

கின்றன. இவற்றில் பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகள், பிரிகை புரிந்து நிற்கும் அயனிகளின் நிறங்களினின்று வேறுபட்டவையாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, லிட்மஸில் ஓர் அமிலம் உள்ளது, அவ்வமிலத்தின் மூலக்கூறுகள் சிவப்பாகவும் அதன் நேர் அயனிகள் நீலநிறமாகவும் உள்ளன (எந்த நிலைக்காட்டி அமிலத்தையும் H Ind எனவும், அதன் நேர் அயனியை Ind^- எனவும் குறிப்பிடுவோம். ஆகவே லிட்மஸ் பிரிவதைக் கீழ்க்கண்டபடி குறிப்போம்).

$$\underset{\text{சிவப்பு}}{H\,Ind} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{நீலம்}}{Ind^-}$$

லிட்மசை நீரில் கரைத்தால், அதிலுள்ள பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளும், பிரிகையடைந்த அயனிகளும் சேர்ந்து, இரண்டு நிறங்களுக்கும் இடையிலுள்ள ஊதாநிறத்தைக் கொண்டிருக்கிறது. HCl போன்ற அமிலத்தில் ஒரு துளி சேர்த்தால், மேற்காட்டிய சமநிலை இடது பக்கம் சாய்கிறது. அதாவது, வெளியிலிருந்து சேர்த்த H^+ அயனிகள் Ind^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகளாக மாறுவதால் கரைசல் சிவப்பாக மாறுகிறது. மாறாக, லிட்மஸ் கரைசலில் காரத்தைக் கலந்தால், காரத்திலுள்ள OH^- அயனிகள் லிட்மஸிலுள்ள H^+ அயனிகளுடன் கலந்து, பிரிகை அடையாத H_2O மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன. இதன் காரணமாக, நிலைகாட்டியில் பிரிகைச் சமநிலை வலப்புறம் சாய்கிறது. இதன் காரணமாகக் கரைசலில் Ind^- அயனிகள் அதிகமாகி, நீலநிறமாக மாறுகிறது. லிட்மஸின் இரண்டு வடிவங்களும் நிறமுள்ளவை. இருநிற, நிலைகாட்டிக்கு இஃது ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும். ஒரு நிற, நிலைகாட்டியும் உண்டு. இங்கு ஒரு வடிவம் நிறமுள்ளதாகவும் மற்ற வடிவம் நிறமற்றதாகவும் உள்ளது. இவ் வகையில், பீனால்ஃப்த்தலின் ஒன்றாகும். இஃது அமிலத்தில் நிறமற்றும், காரத்தில் சிவப்பாகவும் இருக்கும். இஃது ஓர் எளிதில் மின்பகா அமிலமாகையால், அமிலக் கரைசலில் அதன் பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகள் பெரும்பான்மையாக அமைந்திருக்கும். காரக் கரைசலில் அதன் நேர் அயனிகள் மிகுந்திருக்கும். மேற்சொன்ன கொள்கைப்படி, பீனால்ஃப்த்தாலின் பிரிகை அடைவதைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\underset{\text{நிறமற்றது}}{H\,Ind} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{சிவப்பு}}{Ind^-}$$

ஒப்பிட்டுப்பார்த்து, மற்ற கார நிலைகாட்டிகளின் நிறமாற்றங்களையும், நிலைகாட்டிகளின் அயனிக் கொள்கைப்படி விளக்கலாம்.

அவ் வகையான நிலைகாட்டியின் பிரிகையடையாத மூலக்கூறை Ind OH எனக் குறித்தால், அதன் எதிர் அயனிகளை Ind^+ எனக் குறிக்கலாம். பிறகு கரைசலில் அதன் பிரிகை அடையும் தன்மையைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$Ind\,OH \rightleftharpoons Ind^+ + OH^-$$

கரைசலில் காரத்தைச் சேர்த்தால், நிலைகாட்டியின் பிரிகைச் சமநிலை இடப்புறம் சாய்கிறது. அதனால் கரைசல், Ind OH-ன் நிறத்தை அடைகிறது. அமிலத்தைச் சேர்த்தால் (OH^- அயனிகள் அதனால் நீக்கப்படுவதால், சமநிலை வலப்புறம் சாய்ந்து, கரைசல் Ind^+ அயனியின் நிறத்தை அடைகிறது. ஆகவே, H^+ அயனிகளையும் OH^- அயனிகளையும் சேர்க்கும் பொழுது நிகழும் மாற்றங்களை மிகத் தெளிவாக அயனிக்கொள்கை விளக்குகிறது. மற்றொரு நன்மை என்னவெனில், இஃது அளவறி தன்மையுடையதாகும்.

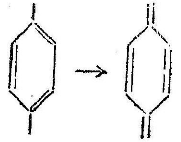
இருப்பினும், அண்மையில் செய்த சோதனைகளின் முடிவின்படி, பல வேதியியல் வல்லுநர்கள் இக் கொள்கை அவ்வளவு சரியானது அன்று எனக் கருதுகிறார்கள். கரிம சேர்மங்களின் நிறங்கள், அவற்றின் மூலக்கூறுகளின் உள்ளமைப்பைப் பொறுத்ததாகும். மற்றும் நிறமாற்றம் உண்டாவது மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த மாற்றங்களால் ஆகும். இதன் காரணமாக நிலைகாட்டி மூலக்கூறின் உள்ளமைப்பு மாற்றமடைகிறது. இக் கருத்துகளின்படி நிலைகாட்டிகளுக்கு மற்றொரு கொள்கை வகுக்கப்பட்டிருக்கிறது. இதற்கு நிறந்தாங்கிக் கொள்கை எனப் பெயர்.

கரிம சேர்மங்களுக்கு நிறம் இருப்பது, அச் சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகளில், சில அணுத்தொகுதிகள், அல்லது இரு வழிப் பிணைப்புத் தொகுதிகள் இருப்பதுதான் காரணம் என்னும் கருத்து உலவுகிறது. இத் தொகுதிகளுக்கு, நிறந்தாங்கிகள் எனப் பெயர்.

இந் நிறந்தாங்கி வகையில் $O = \overset{|}{N} \rightarrow$ என்னும் நைட்ரோ தொகுதி உட்பட்டதாகும்.[1] இத் தொகுதியை $HO\ \overset{\|}{N} \rightarrow$ என்னும் தொகுதியாக மாற்றலாம். அதே தொகுதியான $-N = N-$ ஐச் சில குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் $= N - NH -$

1. கரிம சேர்மங்களில் அம்புக்குறி இருப்பின் அவை ஈதல் பிணைப்பைக் குறிக்கும் குறிகளாகும். இவைதப்பற்றிய முழுவிவரங்களை, கரிம வேதியியல் பாடநூலில் காண்க.

என்னும் தொகுதியாக மாற்றலாம். குவினாய்டு தொகுதி ஒரு முக்கியமான நிறந்தாங்கியாகும். பென்ஸினாய்டு தொகுதியி லிருந்து குவினாய்டு தொகுதி கீழ்க்கண்டபடி மாறுகிறது.



பென்ஸீன் உட்கரு குவினாய்டு தொகுதி

நிறத்தாங்கிக் கொள்கைப்படி, நிலைகாட்டிகளின் நிறமாற்றத் திற்கு, நிறத்தாங்கித் தொகுதிகள் காரணமாயிருக்கின்றன. மேற்கூறிய நிறந்தாங்கித் தொகுதிகளைத் தவிர, பலவகைப்பட்ட கார்பொனைல் தொகுதிகளும் ($>C=O$) ஈரிணைகள் ஒன்றின் பக்கம் மற்றொன்றிருப்பதும் நிறந்தாங்கித் தொகுதிகளாகும்.

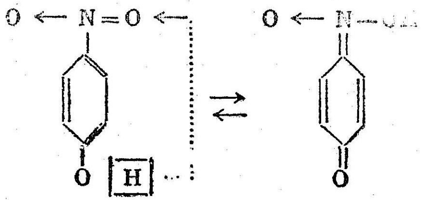
கரிமச் சேர்மங்கள் நிறத்துடனிருப்பதற்கு மற்றொரு காரணம், அவற்றில் நிறம் பெருக்கிகள் என்னும் தொகுதிகள் இருப்பதாகும். நிறந்தாங்கிகளைப் போல், நிறம் பெருக்கிகள் இருப்பதாலேயே ஒரு சேர்மத்திற்கு நிறம் உண்டாகிவிடாது. ஆனால். நிறம் தாங்கிகளுடன் இவையும் சேர்ந்திருப்பின், சேர் மத்தின் நிறம் அழுத்தமாகவும் பிரகாசமாகவும் இருக்கும். மிக முக்கியமான நிறப் பெருக்கிகளாவன: $-OH$ மற்றும் $-NH_2$ தொகுதிகளாகும். மேலும் $-NH_2$ தொகுதியிலுள்ள H அணுவை வேறு தொகுதிகொண்டு இடப்பெயர்ச்சி செய்து கிடைக்கும் தொகுதிகளாகும். அவையாவன: $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$ மற்றும் $N(C_2H_5)_2$.

நிறந்தாங்கிக் கொள்கைப்படி, நிலை காட்டியின் நிறமாற்றத் திற்குக் காரணம், அதன் மூலக்கூறில் உண்டாகும் ஐசோமெரிக் மாற்றமாகும். அதாவது, மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த மாற்றம் தான், நிலைகாட்டியின் உள்ளமைப்பில் மாற்றமேற்படுவதற்குக் காரணம். இப்படி ஏற்படும் மாற்றங்களினால் சில தொகுதிகள் உண்டாகின்றன அல்லது மறைகின்றன. இத் தொகுதிகள் நிற முண்டாவதற்கும், நிறமாற்றத்திற்கும் காரணமாயிருக்கின்றன. நிலை காட்டிகளில், ஐசோமெரிக் உருவங்கள் ஒன்று மற்றொன்றாய்,

1 ஐசோமெர்கள். என்பன, கரிம வேதியியலில், ஒரே இயைபுடைய ஆனால், வெவ்வேறு உள்ளமைப்புள்ள சேர்மங்களுக்குரிய பெயராகும். அவற்றின் குணங்கள் வேறுபட்டிருக்கும்.

மாறுவது ஒரு மீள் வினை என்பது நினைவிலிருக்கவேண்டும். இவ்வகையான மீள் ஐசோமெரிசத்துக்கு இயங்கு சமநிலை எனப் பெயர். அதற்குப் பொருந்துகிற ஐசோமெர்களுக்கு டாட்டமெர்கள் எனப் பெயர். நிறந்தாங்கிக் கொள்ளகைப்படி எந்த நடுநிலை நிலைகாட்டியும் தன்னுள் வெவ்வேறு டாட்டாமெரிக் உருக்களைக் கொண்டிருக்கின்றன என்றும், அவை ஒவ்வொன்றும் ஒரு நிறத்தைக் கொண்டிருக்கின்றன என்றும், ஒன்று மற்றொன்றுடன் சமநிலையில் இருக்கின்றதெனவும் கருதப்படுகிறது.

பாராநைட்ரோஃபீனுல் நிலைகாட்டியைக் கொண்டு இக் கொள்கையை விளக்கலாம். இச் சேர்மத்திற்கு மற்ற நிலைகாட்டிகளைக் காட்டிலும், எளிமையான உள்ளமைப்பு உள்ளது. இங்குக் கிழே கொடுத்திருக்கும் இயங்கு சமநிலை மாற்றம் உண்டாகிறது.[1]



நிறமற்றது மஞ்சள்

மேலே காட்டிய கருத்துப்படி பார்த்தால், இம் மாற்றமானது உண்மையில் பென்ஸின் உட்கரு, குவினுய்டு உட்கருவாக மாறுவதுதான் முக்கியமான மாற்றமெனத் தெரிகிறது. பாராநைட்ரோபீனுலைக் காரக் கரைசலில் இட்டால், நிறமாற்றமுண்டாவது குவினுய்டு உட்கரு உண்டாவதுதான் எனத் தெரிகிறது. கரைசலை அமிலத்துவமாக்கிவிட்டால், இரு டாட்டாமரிக் வடிவங்களுக்குமுள்ள சமநிலை எதிர்புறமாகச் சாய்ந்து, நிலைகாட்டி மஞ்சள் நிறத்திலிருந்து மாறி, நிறமற்றதாகிவிடும்.

1 முதல் படத்தில் புள்ளிக் கோட்டின் முடிவிலுள்ள அம்புக்குறி, இயங்கு சமநிலை மாற்றமென்பது OH தொகுதியிலிருந்து ஒரு H அணு நகர்ந்து சென்று நைட்ரேட்டுத தொகுதியிலுள்ள ஒரு O அணுவுடன் சேர்ந்து வருவதைக் காட்டுகிறது. இதன் காரணமாக, ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் அணுக்கள் பென்ஸீன் உட்கருவுடன் ஓரிணையில் தொடர்பு கொண்டிருந்தவை ஈரிணையாக மாறிவிட்டன. இக் காரணத்தால். பென்ஸீன் உட்கருவிலுள்ள ஈரிணைகளுக்குந் திரும்ப இடமாற்றம் ஏற்படுகின்றது.

மற்ற நிலைகாட்டிகளின் நிறமாற்றங்களையும், நிறந்தாங்கிக் கொள்கைப்படி விவரிக்கலாம்.[1]

அயனிக் கொள்கையும், நிறந்தாங்கிக் கொள்கையும் இரு வேறு வகையான விளக்கங்களைக் கொடுப்பதாகத் தோன்றும். முதலிற் பார்க்கும்பொழுது ஒன்றுக்கொன்று முரண்பட்டது போன்றும் தோன்றும். இருப்பினும், அவை ஒன்றுக்கொன்று ஒதுக்கித் தள்ளும் பாங்குடையவையல்ல. இதற்கு மாறாக, ஒன்றை ஒன்று வளரச் செய்யும் தன்மையுடையனவாகும்.

நிலைகாட்டிகளின் மூலக்கூறுகளில் உண்டாகும் உள்ள மைப்பு மாற்றம்தான் நிறமாற்றம் உண்டாவதற்குக் காரணம் என்பதை, எல்லோரும் ஒத்துக்கொள்ள வேண்டும். கரைசலில் அமிலம் அல்லது காரம் ஆகிய ஏதாவதொன்றைச் சேர்த்தால், மூலக்கூறுகளின் உள்ளமைப்பில் மாற்றம் உண்டாகும் காரண மென்ன? இக் கேள்விக்குச் சரியான விடை அயனிக் கொள்கையி லிருந்து காணவேண்டும். நடுநிலைகாட்டிகளின் ஒன்று, அல்லது சில வேளைகளில் இரண்டு டாட்டாமரிக் உருவங்களும், எளிதில் மின்பகா காரம், அல்லது அமிலம், அல்லது ஈரியல்புள்ள பொரு ளாக இருப்பது அயனிக் கொள்கைக்கு முற்றிலும் பொருத்த மாக அமைந்திருக்கிறது. பாராநைட்ரோஃபீனலில் மஞ்சள் டாட்டாமர் ஓர் அமிலம். இந்த டாட்டாமரில் உள்ள — OH

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ O \leftarrow N - OH \end{array}$$

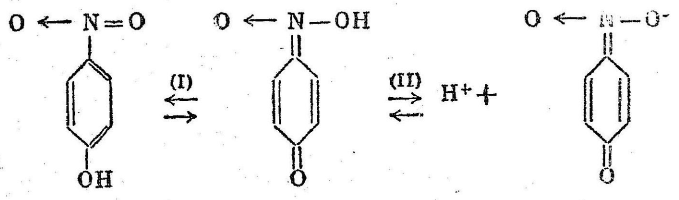
தொகுதி, $O \leftarrow \overset{\overset{O}{\|}}{N} - OH$ என்னும் தொகுதியின் ஒரு பகுதி என்பது தெரிந்தால், இம் முடிவு தெளிவாகிறது. அதாவது, இந்த OH தொகுதி, ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட நைட்ரஜன் அணு வுடன் தொடர்பு கொண்டு, நைட்ரிக் $(O \leftarrow \overset{\|}{N} - OH)$ அல்லது நைட்ரஸ் $O = N - OH)$ அமிலங்களிலுள்ளதைப் போன்று அமைந்திருக்கிறது.

இம் மூன்று சேர்மங்களிலுமுள்ள உள்ளமைப்பு, ஒற்றுமை, அவற்றின் குணங்களிலும் இருக்குமாகையால்; இவை மூன்றும் அமிலத்துவமுள்ளனவாக இருக்கின்றன. அதாவது, நீர்க் கரைசலில் இருக்கும்பொழுது — OH தொகுதியிலிருந்து H^+ அயனி பிரிந்துபோக உதவுகின்றன.

ஆகவே, பாராநைட்ரோஃபீனல் கரைசலில் இரு சமநிலைகள் இருக்கவேண்டும்; ஒன்று டாட்டாமர்களிடையே ஒரு சமநிலை (I). இரண்டு, மின்பகு சமநிலை (II).

1 மிக முக்கியமான நிலைகாட்டிகளை விவரிக்குமிடத்தில், விரிவான விவரங்கள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

கரைசலில் உண்டாகும் வினைகளுக்கும், நிலைகாட்டியில் உண்டாகும் மாற்றங்களுக்குமுள்ள தொடர்பைப் புரிந்து கொள்



நிறமற்றது (A) மஞ்சள் (B) மஞ்சள் (C)

வதற்கு, இச் சமநிலைகள் பெரிதும் உதவுகின்றன. பாராநைட்ரோஃபீனாலின் மஞ்சள் கரைசல் ஒன்று இருப்பதாக எடுத்துக் கொள்வோம். கரைசலில் அனேகமாக நிலைகாட்டி முழுவதும் நேர்அயனிகளாக (C), சிறிது பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகளுடன் (B) சமநிலையில் இருப்பது தெரிகிறது. (B) என்னும் டாட்டமர் (A என்னும டாட்டாமருடன் சமநிலையில் இருக்கும். கரைசலில் ஏதாவதொரு அமிலத்தைச் சேர்த்தால், இரண்டாவது சமநிலை இடப்புறமாகச் சாயும். அதாவது, நிலைகாட்டியுன் நேர் அயனிகளில் பெரும்பான்மை அமிலத்திலுள்ள H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து, பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளாக (B) மாறுகிறது. இம் மாற்றத்தினால் மட்டும் நிறமாற்ற மேற்படுவதில்லை. ஏனெனில், இவ் வயனிகளும் மூலக்கூறுகளும் ஒரே உள்ளமைப் புள்ளவையாகையால், இரண்டும் ஒரே நிறமுள்ளனவாக இருக்கும். இருப்பினும், முடிவில் (B) என்னும் டாட்டாமரின் அடர்வு உயர்ந்திருப்பதால், நிலைகாட்டியின் இருவகை டாட்டாமர்கள் செயல்படும் முதலாவது சமநிலைப் பக்கம் பொதுவாகச் சாய்வதற்கு வாய்ப்பு உண்டாகிறது. மஞ்சள் நிறமுள்ள (B) உருவம், நிறமற்ற (A) உருவாக மாறுவதால் கரைசல் நிறமற்றதாகிவிடுகிறது.

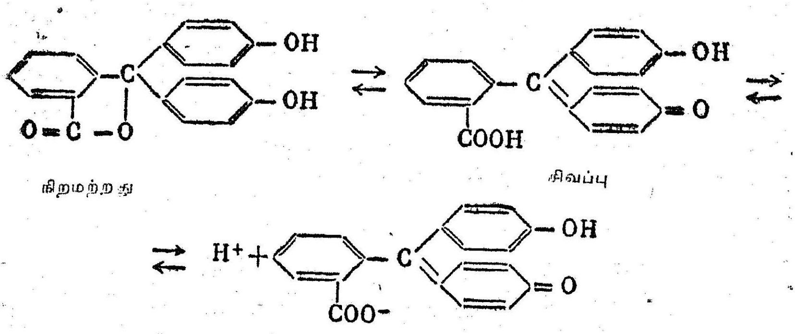
மாறாக, நிறமற்ற பாராநைட்ரோஃபீனால் கரைசலுடன் ஏதாவதொரு காரத்தை சேர்த்தால், H^+ அயனிகள் விலக்கப் பட்டு, முதலாவது, பிறகு இரண்டாவதாகச் சமநிலைகள் இரண்டும் வலப்புறமாகச் சாயும். இதன் காரணமாக, (A) என்னும் மூலக்கூறுகள் அனேகமாக முழுவதும் மறைந்து விடுகின்றன. அதே நேரத்தில் (C) என்னும் அயனியின் அடர்வு உயர்ந்து கரைசல் மஞ்சள் நிறமாகிறது.

ஆகவே, விஞ்ஞானம் வளர வளர, இரண்டு கொள்கைகளும் ஒன்று சேர்ந்து, அயனி நிறந்தாங்கிக் கொள்கை எனப் பெயர் பெற்றுவிட்டன.

நிலை காட்டியின் அயனிச் சமநிலை உடனே உண்டாகின்றது. ஆனால், டாட்டாமரிக் மாற்றம் உண்டாவதற்கு நேரமாகின்றது. என்பதை நினைவிலிருத்த வேண்டும். ஆகவே, நிலைகாட்டிகளின் நிறமாற்றம் எப்பொழுதும் வேகமாக நடைபெறுவதில்லை. நிலைகாட்டிகளில் நிறமாற்றமேற்படுவதை விலக்குவதற்கு டாட்டாமரிக் மாற்றம்தான் காரணம் என்பதற்கு மேலே கூறிய முடிவு ஆணித்தரமாக அமைந்திருக்கிறது. அயனிக் கொள்கையால் இம் முடிவுக்கு விளக்கம் கொடுக்க இயலவில்லை. பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் அதிவேகமாக நிறமாற்றமடையும் நிலைகாட்டிகளை மட்டும்தான் பயன்படுத்த வேண்டுமென்பது தெளிவு.

கரிம சேர்மங்களிள் நிறங்களுக்கும் அவற்றின் மூலக்கூறுகளின் உள்ளமைப்புக்குமுள்ள தொடர்பு இன்னும் சரியாக விளக்கப் படவில்லை.[1] மேலும், சகபிணைப்பு–அயனிக் கொள்கை, குயினோஃபீனலேட் கொள்கை ஆகியவையும் வெளியிடப்பட்டுள்ளன.

முடிவாக, பகுப்பாய்வுகளில் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படும் சில நிலை காட்டிகளைப்பற்றி ஆராய்வோம்.



நிறமற்றது சிவப்பு

சிவபபு

1 நிலைகாட்டிகளுக்குக் கொடுத்திருக்கும் வாய்பாடுகள் அவற்றின் உள்ளமைப்புகளையும் குணங்களையும் முழுமையாக வெளிப்படுத்துவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, குவினாய்டு உருவம் நிலைகாட்டியில் உள்ள ஒருவகை மூலக்கூறை மட்டும் உருவகப்படுத்துகிறது எனச் சமீபத்தில் வெளியான கருத்துக் கூறுகிறது. அதே போன்று, நைட்ரோ தொகுயின் அமைப்பு, ஐந்து இணைதிறன்களைக் கொண்ட நைட்ரஜன் அணுவைச் சித்திரிப்பதில்லை. கரம வேதியியல் பாடப்புத்தகத்தில் இவற்றைப்பற்றி விவரிவாக அறியலாம்.

ஃபீனால்ப்த்தாலின் : இஃது ஓர் அமில நிலைகாட்டி, இதன் மூலக்கூறிலுள்ள மூன்று பென்ஸீனின் உட்கருக்களில் ஒன்று குவினாய்டு மாற்றமடைந்து, கரைசலில் மேற்கண்ட சமநிலை உருவாகிறது.

சமநிலையில், OH^- அயனிகளைச் சேர்த்தால், வலப்புறம் சாய்கிறது. இதன் காரணமாக நிறம் மாறுகிறது. 50% ஆல்க்கஹாலில், 0·1 அல்லது 1% கரைசலாக ஃபினால்ஃப்த்தாலின் பயன்படுகிறது.

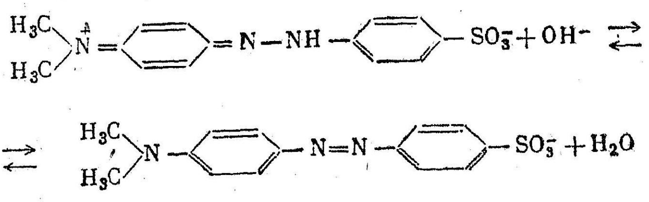
லிட்மஸ்: ஒரு வகையான காளானிலிருந்து (லேகா மூஸ்சி) நிறமுள்ள பொருளாக லிட்மஸ் கிடைக்கிறது. அதிலுள்ள 4-5% அஸோலிட்மிக் அமிலத்தினால்தான் லிட்மஸ் அதன் குணங்களைப் பெறுகிறது. அதன் உள்ளமைப்பு இன்னும் கண்டு பிடிக்கப்படவில்லை.

லிட்மஸ் கரைசலைத் தயாரிப்பதற்குக் கடையில் கிடைக்கும் லிட்மசை, 80% ஆல்க்கஹாலை விட்டுச் சூடுசெய்து, பலதடவை அதிலுள்ள நிறமுள்ள பொருளைப் பிரித்தெடுப்பது வழக்கம். வடிகட்டிய பிறகு, நிற்கும் கசடு நீருடன் சேர்த்துக் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. இந்த வகையில் கிடைத்த கரைசலை நிறங் காட்டியாகப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

மீத்தைல் ஆரஞ்சு: இஃது ஒரு காரத்துவமுள்ள நிலைகாட்டி. சரியாகச் சொன்னால், இஃது ஓர் ஈரியல்பு உள்ள பொருளாகும். இதன் மூலக்கூறில் அமிலத்துவமுள்ள SO_2OH தொகுதிகளும், காரத்துவமுள்ள $(N(CH_3)_2$ தொகுதிகளும் உள்ளன. மீத்தைல் ஆரஞ்சு பிரிகையடையும்பொழுது, அமிலம் காரம் ஆகிய இரு வகைக் குணங்களையுடைய ஈரியல்பு அயனிகள் ஒரே சமயத்தில் உண்டாகின்றன.

கரைசலில் அமிலத்தைச் சேர்க்கும் பொழுது, இவ் வயனிகளின் அடர்வு உயர்ந்து, கரைசல் சிவப்புநிறமடைகிறது. காரத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது இவ் வீரியல்புள்ள அயனி OH^- அயனியுடன் சேர்ந்துவிடுகிறது. இச் சேர்க்கைக்குப் பிறகு, நிலைகாட்டியின் உள்ளமைப்பில் மாற்றமேற்பட்டுச் சிவப்பிலிருந்து மஞ்சள் நிறத்திற்கு மாறிவிடுகிறது.

சிவப்பு

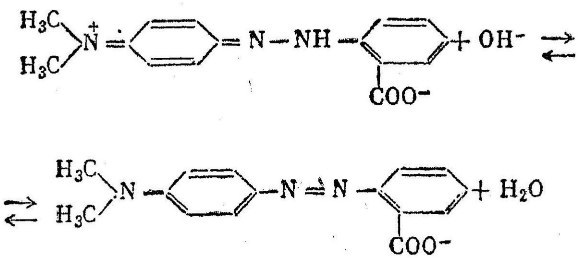


மஞ்சள்

0·1% நீர்க்கரைசலாக மீத்தைல் ஆரஞ்சு பயன்படுகிறது.

மீத்தைல் சிவப்பு : மீத்தைல் சிவப்பும் ஒரு கார நிலைகாட்டி தான், மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் போல், இதன் நிறமாற்றமும் கீழ்க் கண்ட வகையில் அமைந்திருக்கிறது.

சிவப்பு



மஞ்சள்

பொதுவாக, 0·2% கரைசலை, 60% ஆல்க்கஹாலில் பயன் படுத்துவது வழக்கம்.

61. நிலைகாட்டி எல்லை (Indicator Range)

நடுநிலை நிலைகாட்டிகளின் கரைசல்களில் H^+ அயனிகள் அல்லது OH^- அயனிகளைச் சேர்க்கும்பொழுது நிறமாற்றம் ஏற்படுகிறது. இவ்வயனிகளைச் சேர்ப்பதால் கரைசலின் pH மதிப்பு மாறுகிறது என்பது தெளிவு. ஆகவே, ஒரு நிலைகாட்டியின் நிறம், pH மதிப்பைப் பொறுத்திருக்குமெனக் கூறலாம். ஆகையால், அப்பேர்ப்பட்ட நிலைகாட்டிகளை pH நிலைகாட்டிகள் எனக் கூறலாம். குறிப்பிட்ட pH நிலைகாட்டியின் நிறத்திற்கும், கரைசலின் pH மதிப்புக்குமுள்ள தொடர்பை அயனி நிறந்தாங்கிக் கொள்கை வழியாக விவரிக்கலாம். ஓர் அமில நிலைகாட்டியில் கீழ்க்கண்டபடி சமநிலை அமைந்திருப்பதை இக் கொள்கை சுட்டிக்காட்டுகிறது.

$$\mathrm{HInd^{\circ}} \overset{\mathrm{I}}{\rightleftharpoons} \mathrm{HInd} \overset{\mathrm{II}}{\rightleftharpoons} \mathrm{H^{+}} + \mathrm{Ind^{-}}$$

இங்கு H Ind° மற்றும் H Ind ஆக இரண்டும் டாட்டாமரிக் வடிவங்களாகும். Ind^- என்பது, இரண்டாவது வடிவத்திலிருந்து கிடைத்த நேர் அயனியாகும். அடர்வுள்ள அமிலக் கரைசலில் நிலைகாட்டி முழுவதும் H Ind° மூலக்கூறுகளாகவும், அடர்வுள்ள காரக் கரைசலில் முழுவதும் Ind^- நேர் அயனிகளாகவும் செயல் படுவதால், முந்தியதை அமிலத்துவமுள்ள நிலைகாட்டியென்றும், பிந்தியதைக் காரத்துவமுள்ள நிலைகாட்டியென்றும் சொல்லலாம்.[1] மேற்கண்ட சமநிலை I, மற்றும் II ஆகிய இரண்டிற்கும் நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தினல் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

(a) I முதல் சமநிலைக்கு,

$$\frac{[\mathrm{H\ Ind}]}{[\mathrm{H\ Ind^{\circ}}]} = K_{\text{டாட்டா}}$$

(b) இரண்டாவது II சமநிலைக்கு

$$\frac{[\mathrm{H^{+}}]\,[\mathrm{Ind^{-}}]}{[\mathrm{H\ Ind}]} = K_{\text{மின்பகு}}$$

ஒவ்வொரு தொகுதியாக, இவ் விரண்டு சமன்பாடுகளையும் பெருக்கினல் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\frac{[\mathrm{H^{+}}]\,[\mathrm{Ind^{-}}]\,[\mathrm{HInd}]}{[\mathrm{H\ Ind}]\,[\mathrm{H\ Ind^{\circ}}]} = K_{\text{டாட்டா}}\,K_{\text{மின்பகு}}$$

[H Ind] என்னும் தொடரை நீக்கிவிட்டு, வலப்புறமுள்ள இரு மாறிலிகளின் பெருக்குத் தொகையை K எனக் குறிப்பிட்டால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\frac{[\mathrm{H^{+}}]\,[\mathrm{Ind^{-}}]}{[\mathrm{H\ Ind^{\circ}}]} = K$$

அல்லது,

$$\frac{[\mathrm{H^{+}}]\,C_{\text{கார உரு}}}{C_{\text{அமில உரு}}} = K \qquad (1)$$

[1] கீழ்க்கண்டபடி காட்டக்கூடிய சமநிலைகளைக் கொண்ட கார நிலைகாட்டிகளுக்கு,

$$\mathrm{IndOH^{\circ}} \rightleftharpoons \mathrm{IndOH} \rightleftharpoons \mathrm{Ind^{+}} + \mathrm{OH^{-}}$$

அமில உருவம், Ind^+ எதிர் அயனிகளையும், கார உருவம் IndOH° மூலக்கூறுகளைவும் கொண்டிருக்கின்றன.

இங்கு K என்பது, நிலைகாட்டியின் மேலீடாகத் தோன்றும் பிரிகை மாறிலி எனப்படும்.[1]

முதல் சமன்பாட்டிலிருந்து, H^+ அயனியின் மதிப்பைக் கணக்கிட்டால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$[H^+] = K \frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}}$$

ஆகவே,

$$-\log [H^+] = -\log K - \log \frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}}$$

முடிவாக,

$$= pH = pK - \log \frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}} \quad (2)$$

இங்கு $pK = -\log K$ இதை வினைகாட்டி அடுக்கு என்பர். நிலைகாட்டிகளின் கொள்கையில் 2ஆவது சமன்பாடு மிக முக்கியமானதாகும். நிலைகாட்டியின் நிறத்திற்கும், கரைசலின் pH மதிப்பிற்குமுள்ள தொடர்பை இச் சமன்பாடு காட்டுகிறது. குறிப்பிட்ட pH மதிப்பைக் கொண்ட ஒரு கரைசலில், நிலைகாட்டியில் பல துளிகளைச் சேர்த்தால், $\frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}}$ என்னும் விகிதத்தின் மதிப்பு, இந்த pH மதிப்புக்கு, ஒரு குறிப்பிட்ட தொகையைக் கொண்டதாக அமைகிறது. இங்கு நிலைகாட்டியின் இரு உருவங்களின் நிறங்களும் வேறுபடுவதால், கரைசலில் நிலைகாட்டியின் நிற அழுத்தம் இந்த விகிதத்தைப் பொறுத்திருக்கும்.

குறிப்பிட்ட நிலைகாட்டிக்கு, நிலைகாட்டி அடுக்கு pK மாறிலியாகையால், (குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில்), 2ஆவது சமன்பாட்டின்படி கரைசலின் pH மதிப்பைச் சிறிது மாற்றினால் $\frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}}$ என்னும் விகித்தின் மதிப்பும் மாறும். இந்த விகிதத்தின் மதிப்பு மாற்றத்திற்குத் தகுந்தாற்போல் நிறம் மாறும். நிறமாற்றத்தை மிக நுணுக்கமாகப் பார்ப்பதற்கு நம் கண்ணாலாகாது. நிலைகாட்டியின் இரண்டு உருக்களில் ஒன்றின் அடர்வு மற்றொன்றின் அடர்வைவிடப் பத்தில் ஒரு பங்குக்கும் குறைவாயிருப்பின் நம் கண்ணால் அவ்வுரு இருப்

[1] இதே சமன்பாட்டை அயனிக் கொள்கைப்படியும் அடையலாம். ஒரே ஒரு வேறுபாடு என்னவெனில், அப்பொழுது K என்பது உண்மையான பிரிகை மாறிலியாகும். மேலெழுந்தவாரியான பிரிகை மாறிலியாகாது.

பதைப் பார்க்கமுடியாது. ஆகவே, ஒரு நிலைகாட்டியின் நிறம் குறிப்பிட்ட pH மதிப்பில் மாறுவதில்லை .மாறுக, ஓர் எல்லைக்குட்பட்டு மாறும். இந்த எல்லைக்குப் பெயர் நிலைகாட்டியின் பயனுள்ள எல்லையாகும். இது IX அட்டவணையில் காட்டப்பட்டிருக்கிறது.

அட்டவணை 9.

1கரைசலின் pH உடன் நிலைகாட்டியின் நிறமாற்றங்கள்

				pK—1			pK		pK+1					
C அமில உருவம்	99 99	9·99	99	91	70	60	50	40	30	9	1	0·1	0·01	பிற
C கார உருவம்	0.01	0.1	1	9	30	40	50	60	70	91	99	99·9	99 99	பிற
நிறம்	சிவப்பு			மேலும் மேலும் சிவப்பு ←			↓ ஊதா		→ மேலும் மேலும் நீலம்		நீலம்			

இவ் வட்டவணையில் கொடுத்திருக்கும் பட்டியலில், நிலைகாட்டியின் அமில உருவிற்குப் பொருந்தும். அதாவது, பிரிகையடையாத H Ind° மூலக்கூறுகள் சிவப்பாகவும் (லிட்மஸில் இருப்பதைப் போல்) கா ர உருவின் நிறம் (Ind°நேர் அயனிகள்). நீலமாகும். முதலாவதாக, ஒரு கரைசலின் இருவகை உருவின் அடர்வுகளும் சமமெனக் கொள்வோம். அதாவது, நிலைகாட்டியின் மொத்த அடர்வில் ஒவ்வோர் உருவும் 50% இருப்பதாகக் கொள்வோம் அப்படியானால், கரைசலின் நிறம் ஊதாவாகும். pHன் மதிப்பு எவ்வளவாக இருக்கும்பொழுது இந் நிறம் உண்டாகும்? சமன்பாட்டிலிருந்து இதனை எளிதில் கணக்கிட்டு விடலாம்,

$$pH = pK - \log \frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}}$$

C அமில உரு, C கார உரு ஆகியவற்றிற்குத் தகுந்த மதிப்புகளைப் புகுத்திப் பார்க்கும்பொழுது கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$pH = pK - \log \frac{50}{50} = pK - \log 1 = pK$$

1 C அமில உரு மற்றும் C கார உரு ஆகியவற்றின் அடர்வுகள் நிலைகாட்டியின் மொத்த அளவின் சதவீதமாகக் காட்டப்பட்டுள்ளன.

ஆகவே, இரண்டுக்கு மத்தியிலுள்ள ஊதாநிறம், கரைசலின் pH-ன் மதிப்பு நிலைகாட்டி அடுக்கு pK-ன் மதிப்புடன் சமமாக இருக்கும்பொழுது கிடைக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, நிலைகாட்டியின் pK மதிப்பு $2{\cdot}5 \times 10^{-6}$ எனின்,[1]

$$pH = pK = -\log 2{\cdot}5 \times 10^{-6} = -(0{\cdot}4 - 6) = 5{\cdot}6$$

pH-ன் மதிப்பு 5·6 ஆகிறது. கரைசலின் pH மதிப்பைச் சீராக ஓர் அமிலத்தைச் சேர்ப்பதன் வழியாகக் குறைப்பதாகக் கொள்வோம். நிலைகாட்டியின் இரு உருவங்கள் சமநிலை, $C_{\text{அமில உரு}}$வின் மதிப்புக் கூடும்படியும் $C_{\text{கார உரு}}$வின் மதிப்புக் குறையும் படியும், மாறும்.

$C_{\text{அமில உரு}}$வின் மதிப்பு 50-ல் இருந்து 91% வரை மாறுகிறது. $C_{\text{கார உரு}}$வின் மதிப்பு 50-ல் இருந்து 9% வரை குறைகிறது. இச் சூழ்நிலைகளில் கரைசலின் சிவப்புநிறம் மேலும் அழுத்தமடைகிறது. $\dfrac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}}$ என்ற விகிதத்தின் மதிப்பு $\dfrac{91}{9} \approx 10$ ஆகும் தருணத்தில் நிலைகாட்டியின் Ind^- அயனிகளின் நீலநிறத்தைப் பார்க்கமுடிவதில்லை. ஆகையால், கரைசல் சிவப்பாகத் தோன்றுகிறது (ஊதா நிறம் ஒரு சிறிதும் தெரிவதில்லை).

pH-ன் மதிப்பு $pK - \log \dfrac{91}{9} = pK - \log 10 = pK^-$ (அதாவது pH = 4·6, இந்த எடுக்காட்டில்) ஆக இருக்கும்பொழுது இந் நிறம் தோன்றும்.

அமிலத்தைத் தொடர்ந்து சேர்த்துக் கொண்டிருந்தால், $C_{\text{அமில உரு}}$வின் மதிப்புத் தொடர்ந்து கூடிக்கொண்டும் $C_{\text{கார உரு}}$வின் மதிப்புத் தெடார்ந்து குறைந்துகொண்டு இருந்தபோதிலும், கண்ணுக்குத் தெரியக்கூடியபடி நிறமாற்றம் உண்டாகாது. உண்மையில், கார உருவின் நீல நிறம், அதன் அடர்வு 0·1 (அதாவது pH = pK—1) ஆக உள்ளபோது, கண்ணுக்குப் புலப்படாது. ஆகவே, இப்பொழுது (pH< pK—1 ஆக உள்ள போது) கார உருவின் அடர்வு சிறிது குறைவாயிருந்தாலும்கூட, கரைசலின் நிறத்தை அது மாற்ற முடியாது.

நிலைகாட்டியின் ஊதாநிறக் கரைசலில் காரத்தைச் சேர்த்தால் மேலே விவரித்த முடிவு இங்கும் கிடைக்கும். இப்பொழுது, நிலைகாட்டியின் இரு உருவங்களின் சமநிலை, $C_{\text{கார உரு}}$வின்

1 இம் மதிப்புகள் லேக்மாய்ட் என்னும் நிலைகாட்டியினுடையவை. லிட்மஸின் நிறமாற்றங்களுககு ஒத்த நிறமாற்றங்கள் கொண்டிருப்பதால் இந் நிலைகாட்டிக்கு இப்பெயர் இட்டப்பட்டுள்ளது.

மதிப்புக் கூடுவதற்கும், C அமில உரு வின் மதிப்புக் குறைவத தற்கும் பொருத்தமாகச் சாய்கிறது. முந்தியது 91% அளவையும் பிந்தியது 9% அளவையும் அடையும் வரை, அதாவது $\frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{அமில உரு}}}$ என்ற விகிதத்தின் மதிப்பு 0·1 ஆகும் வரை கரைசலில் நிறம் மேலும் மேலும் அழுத்தமான நீலமாக மாறிக் கொண்டே இருக்கும். நிறம் உச்சவரம்பை அடையும் pH மதிப்பாவது,

$$pH = pK - \log 0.1 = pK + 1$$

(அதாவது, pH = 6·6 என்றிருக்கும் பொழுது)

கரைசலில் எவ்வளவு அதிகமாகக் காரத்தைக் கலந்த போதிலும், அதன் நிறம் மாருமல், pH = $pK + 1$ என்ற சூழ் நிலையில் இருந்தது போலவே இருக்கும். ஆகையால், நிலை காட்டியில் பயனுள்ள எல்லை என்பது, அந் நிலைகாட்டியின் pK-ன் மதிப்புக்கு ஒரு pH அலகு மேலும் கீழுமாக அமைந்திருக்கு மெனத் தெரிகிறது.

$$\text{அதாவது, pH எல்லை} = pK \pm 1 \qquad (3)$$

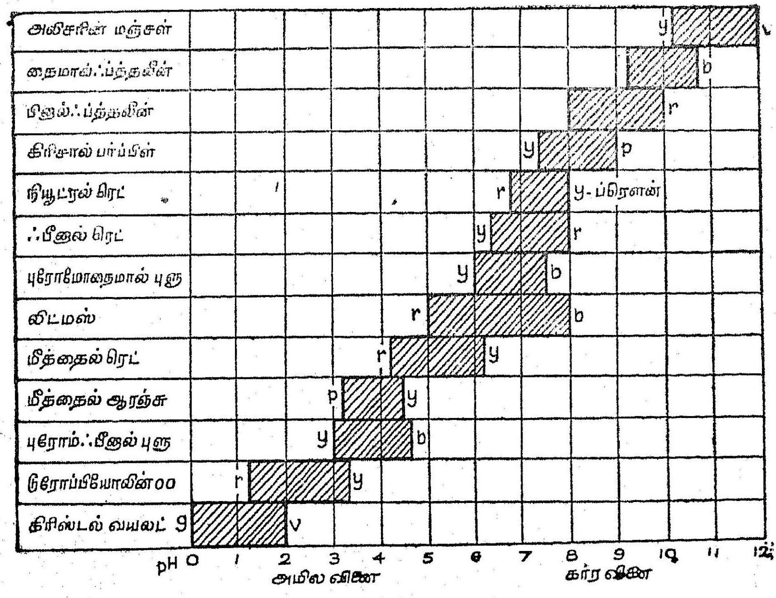
எடுத்துக்காட்டாக, ஃபினால்ப்த்தாலினின் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு 10^{-9} ஆகையால், அந் நிலைகாட்டியின் பயனுள்ள எல்லை களின் மதிப்பு pH = 8 மற்றும் pH = 10 ஆகும், உண்மையில் இம் மதிப்புகள்தான் சோதனை வழியாகவும் கிடைக்கின்றன. pH-ன் மதிப்பு 8 வரும்வரை, நிலைகாட்டியின் அமில நிறம் தெரியும். அதாவது, கரைசல் நிறமற்றிருக்கும். pH = 10 ஆன பிறகு நிறம் கார உருவின், நிறம் (சிவப்பு) தோன்றும். pH = 8 முதல் pH = 10 என்னும் இரு எல்லைக்குள் நிறமற்ற கரைசல் சீராகச் சிவப்பு நிறமாக மாறும்.

இதேவிதமாக, ஃபீனால்ரெட் என்னும் நிலைகாட்டிக்கு ($K = 6{\cdot}3 \times 10^{-8}$), $pK = -\log 6{\cdot}3 \times 10^{-8} = -(0{\cdot}8\text{-}8) = 7{\cdot}2$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. ஆகவே, மூன்ருவது சமன்பாட்டின் படி, இந் நிலைகாட்டியின் எல்லைகள் pH = 6·2 முதல் pH = 8·2 வரை இருத்தல் வேண்டும். உண்மையில் இந்த எல்லை இன்னும் சற்றுக் குறுகியுள்ளது (6·4 முதல் 8·0 வரை). ஏனெனில், இந் நிலை காட்டியின் நிறத்தைப் பார்ப்பதற்கு நம் கண்ணுக்கு ஆற்றல் குறைவு இங்கு, ஓர் உருவின் அடர்வு 6·3 ஆக இருக்கும்பொழுது (அதாவது மற்ற உருவின் அடர்வைப்போல் பத்து மடங்கல்ல), நமது கண்ணுக்கு ஒரு வகையான உரு சரியாகத் தெரிவதில்லை.

ஆகவே, pH எல்லைகளாவன: pH $= 7{\cdot}2 \pm \log 6{\cdot}3 = 7{\cdot}2 \pm 0{\cdot}8$. அதாவது, 6·4 முதல் 8·0 வரை.

மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பொறுத்தவரை ஓர் உருவின் அடர்வு மற்ற உருவின் அடர்வில் நான்கில் ஒரு பங்கு இருக்கும்பொழுது கூட, நமது கண் மற்ற உருவத்தைப் பார்க்க முடிவதில்லை. ஆகவே, இந்த நிலைகாட்டியின் பயனுள்ள எல்லைகள் பொதுவாக இருப்பதைவிடக் குறைவாகும். அதாவது, 3·1 முதல் 4·4 வரை pH மதிப்பு 3·1 அல்லது அதற்குக் கீழ் இருக்கும்பொழுது அமில உருவைக் கண் பார்க்கும் (சிவப்பு) pH மதிப்பு, 4·4 ஆக இருக்கும் பொழுது கார உருவைப் பார்க்கும் (மஞ்சள்). இந்த இரு எல்லைக்குள், மீத்தைல் ஆரஞ்சு சிவப்பிலிருந்து மஞ்சளுக்குச் சீராக மாறுகிறது. ஆகவே, குறிப்பிட்ட ஒவ்வொரு நிறச்சாயலும் ஒவ்வொரு pH மதிப்பைக் கொடுக்கும் (இந்த எல்லைக்குள்).

பல pH நிலைகாட்டிகள் வழக்கத்திலிருக்கின்றன. அவற்றின் மேலீட்டான பிரிகை மாறிலிகளும் மதிப்பில் வேறுபடுகின்றன. இக் காரணத்தால் பல நிலைகாட்டிகளைக் கொண்டு, pH எல்லைகளை, pH = 0 முதல் pH = 12 வரையும் அதற்கு மேலும் அடையலாம்.



படம் 44. முக்கியமான pH நிலைகாட்டிகளின் நிறங்களும் செயல் எல்லைகளும்

இந்த முடிவுகள் அட்டவணை 10-ல் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. 44ஆவது படத்தில், மிக முக்கியமான நிலைகாட்டிகளின் pH எல்லைகள் நிழற் சதுரங்களாகக் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. இச் சதுரங்கள், நிலைகாட்டிகளின் அமில நிறத்தையும் (இடது) கார நிறத்தையும் (வலது) பெயரின் முதலெழுத்தால் குறிக்கின்றன.

அட்டவணை 1.

மிக முக்கியமான— pH நிலைகாட்டிகளின் எல்லைகள்

நிலைகாட்டி	கரைப்பான்	அடர்வு %	நிலைகாட்டியின் தன்மை	நிறம்: அமில உருவம்	நிறம்: கார உருவம்	pH எல்லை
அலிஸரின் மஞ்சள்	நீர்,	0·1	அமிலம்	மஞ்சள்	ஊதா	10 1–12
தைமால்ப்தலின்	90% அல்க்கஹால்	0·1	,,	நிறமில்லை	நீலம்	9·3–10·5
பீனால்ப்தலீன்	60% அல்க்கஹால்	0·1 & 10·	,,	நிறமில்லை	சிவப்பு	8·0–10·0
கிரிஸால் பர்ப்பிள்	20% அல்க்கஹால்	0·05	,,	மஞ்சள்	ஊதா	7·4–9·0
நியூட்ரல் ரெட்	60% அல்க்கஹால்	0·1	காரம்	சிவப்பு	மஞ்சள்–பழுப்பு	6·8–8·0
ஃபீனால் ரெட்	20% அல்க்கஹால்	[1] 0·1	அமிலம்	மஞ்சள்	சிவப்பு	6·4–8·0
புரோம்தைமால் புளூ	,, ,,	0·05	,,	,,	நீலம்	6·0–7·6
லிட்மஸ் (அஸோலிட்மின்)	நீர்	1·0	,,	சிவப்பு	,,	5·0–8·0
மீத்தைல் ரெட்	60% அல்க்கஹால்	[2] 0·1 & 0·2	காரம்	,,	மஞ்சள்	4·2–6·2
மீத்தைல் ஆரஞ்சு	நீர்	0·1	,,	,,	,,	3·1–4·4
புரோம்ஃபீனால் புளூ	நீர்	0·1	அமிலம்	மஞ்சள்	நீலம்	3 0–4·6
ட்ரோப்பியோலின் 00	நீர்	0 01, 0·1 & 1·0	காரம்	சிவப்பு	மஞ்சள்	1·4–3·2
கிரிஸ்டல் வயலெட்	நீர்	—	—	பச்சை	கருநீலம்	0·0–2·0

1 அல்லது நீரில் 100 மி.லி. நிலைகாட்டியுடன் 0·05 N, NaHO-ல் 5·7 மி.லி. கரைசலைச் சேர்க்கவும்.

2 அல்லது நீரில் 100 மி.லி. நிலைகாட்டியுடன் 0·05 N. NaOH-ல் 3·2 மி.லி கரைசலைச் சேர்க்கவும்.

ஒரு நிலைகாட்டி நடுவில் எத்தனை விதமான நிறங்களைப் பெற்றிருந்தாலும், தரம் பார்க்கும் வினை முடியும்பொழுது அந்த நிலைகாட்டி பெற்றிருக்கும் நிறம்தான் மிக முக்கியமானது. எடுத்துக்காட்டாக, 0·1 NaOH கரைசலை (அதன் pH மதிப்பு 13) மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தி HCl உடன் தரம் பார்த்தால், நிலைகாட்டியின் நிறம் கரைசலின் pH மதிப்பு 4·4 வரும்வரை தொடர்ந்து மஞ்சளாகவே இருக்கும். இந்த நிலையை அடைந்த உடனேயே நிறம் மாறத் தொடங்கும். இருப்பினும் இம் மாற்றம் pH = 4 என்னும் நிலையை அடையும்பொழுது, அதாவது கரைசல் சிறிது சிவப்புக் கலந்த ஆரஞ்சு நிறத்தை அடையும் பொழுது துல்லியமாகத் தெரிகிறது. மீத்தைல் ஆரஞ்சைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும்பொழுது, pH–ன் மதிப்பு 4·0 ஆக இருக்கும்வரை வினையைத் தொடரவேண்டும்.

குறிப்பிட்ட நிலைகாட்டியைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும் பொழுது, எந்த pH மதிப்பில் தரம் பார்த்தல் முடிவுறுகிறதோ, அந்த pH மதிப்புக்குத் தரம் பார்த்தல் அடுக்கு pT எனப் பெயர். மீத்தைல் ஆரஞ்சின் தரம் பார்த்தல் அடுக்கு =pT =4 ஆகும்.

முக்கியமான நான்கு நிலைகாட்டிகளின் தரம் பார்த்தல் அடுக்குகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

மீத்தைல் ஆரஞ்சு	... pT = 4 —	லிட்மஸ்	... pT = 7·0
மீத்தைல் ரெட்	... ,, = 5·5 —	ஃபீனுல்ப்த்தலீன்[1]	,, = 9·0

நிலைகாட்டியின் எல்லைகளுக்குள் இடைப்பட்ட நிறங்களில் ஒன்றுக்குப் பொருத்தமாக pT மதிப்பு அமைவதால், அது பயனுள்ள எல்லைக்குள் அமைந்து விடுகிறது. ஆகவே, pT என்னவென்று கொடுக்காவிடினும், அதன் மதிப்பு பயனுள்ள எல்லையின் மத்தியில் அமைந்திருப்பதாக அனுமானிக்கலாம். அதாவது, pT–ன் மதிப்பு ஏறக்குறைய pH-ன் மதிப்புக்குச் சமம் எனக் கொள்ளலாம்.

1 ஃபீனுல்ப்த்தலீன் மற்றும் அதைப் போன்ற ஒற்றை நிற நிலைகாட்டிகளின் pT மதிப்புக் கரைசலில் அவற்றின் அடர்வைப் பொறுத்ததாகும். எடுத்துக்காட்டாக, 50 மி.லி. கரைசலுக்கு, 0·1% ஃபீனுல்ப்த்தலீனில் 2—3 துளிகள் சேர்த்தால், தரம் பார்க்கும் வினை முடிவைக் காட்டிலும் வெளிர் சிவப்புநிறம் pH=9 என்ற நிலையில் தெரியும். இதற்கு மாறாக, 1% ஃபீனுல்ப்த்தலீன் கரைசலில் அதே அளவு 2—3 துளிகளைச் சேர்த்தால், கரைசலின் pH=8 என்ற நிலையிலேயே நல்ல பளிச்சிடும் சிவப்புநிறம் தோன்றும். ஆகவே, இங்கு ஃபீனுல்ப்த்தலீனுடைய pT மதிப்பு 8 ஆகும்.

62. தரம் பார்த்தல் வரை கோடுகள் — எளிதில் மின்பகு அமிலமும் காரமும் கொண்டு தரம் பார்த்தல். அல்லது எதிர் எதிர் மாறுக (Titration Curves)

நடுநிலை முறைக்கு ஏற்ற நிலைகாட்டிக் கொள்கையை ஆராய்ந்த பிறகு, தரம் பார்த்தலுக்கேற்ற நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுக்கும் வேலையைப் பார்ப்போம். 58ஆவது பிரிவில் பார்த்தபடி நடுநிலையின் pH மதிப்புத் தரம் பார்த்தலில் ஈடுபடும் அமிலம் அல்லது காரத்தைப் பொறுத்திருக்கிறது. ஓர் எளிதில் மின்பகு அமிலமும் காரமும் அல்லது எதிர் எதிர் மாறுக, தரம் பார்க்கும் வினையில் ஈடுபட்டால், உண்டாகும் உப்பு நீராற் பிரியாதாகையால், கரைசலின் நடுநிலை pH மதிப்பு 7 ஆகும். லிட்மஸின் தரம் பார்த்தல் அடுக்கின் மதிப்பு 7 ஆகையால், இவ் வினைக்கு லிட்மஸ் மிகவும் பொருத்தமான நிலைகாட்டி எனத் தெரிகிறது.

எளிதில் மின்பகா அமிலமும், எளிதில் மின்பகு காரமும் தரம் பார்க்கும் வினையில் ஈடுபட்டால், கீழ்க்கண்ட சமநிலை கிடைக்கிறது.

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O$$

இவ் வினையில் உண்டான உப்பு நீராற் பகுக்கப்பட்டுக் கரைசல் காரத்துவமுள்ளதாகிறது. ஆகவே, இங்கு pH>7 என்னும் நிலையில் வினையை நிறுத்தவேண்டும். பற்பல நிலைகாட்டிகளின் தரம்பார்த்தல் அடுக்குக் குறிகளை ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால், இவ் வினைக்கு மிகவும் பொருத்தமான நிலைகாட்டி ஃபினால்ப்தலீன் தான் எனத் தெரிகிறது. இந் நிலைகாட்டியைத்தான் வீரியக் குறைவான காரப் பொருள்களுக்குப் பயன்படுத்துகிறார்கள் (pH = 9).[1]

மாறுக, கீழ்க் காணும் வினையில்,

$$NH_4OH + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O,$$

உண்டான உப்பு, நீராற் பகுத்தல் உண்டாவதால், அமிலக் குணமுள்ளதாயிருக்கிறது. ஆகவே, இவ் வினைக்குப் பொருத்த

1 பினால்ப்த்தலீன் மற்றும் அதைப் போன்ற பிற ஒற்றை நிறநிலைகாட்டிகளின் pT மதிப்பு, தரம் பார்க்கும் கரைசல்களில் இந் நிலைகாட்டிகளின் அடர்வைப் பொருத்துள்ளது. என்பதை கவனிக்கவும் எடுத்துக் காட்டாக தரம் பார்க்கப் படும் 50 மி லி. கரைசலில் சுமார் 2–3 துளிகள் 0·1% பினால்ப்த்தலீனைச் சேர்த்தால், முடிவு நிலையைச் சற்று மறைத்துக்கொண்டு, வெளிர் சிவப்பு நிறம் pH = 9 என்ற நிலையில் தெரியும். ஆனால், 1% நிலைகாட்டியை அதே அளவில் பயன்படுத்தினால் நன்றாக பளிச்சென்று தெரியும் இளஞ்சிவப்பு நிறம் pH = 8 என்ற நிலையில் தெரியும். ஆகவே, இங்கு பினால்ப்த்தலினுடைய pT மதிப்பு 8 என்றாகிறது.

மான நிலைகாட்டிகள், மீத்தைல் ஆரஞ்சும் (pT = 4), மீத்தைல் ரெட்டும் ஆகும் (pT = 5·5). பொதுவாக அமிலத்துவமுள்ள கரைசல்களில் முடியும் தரம் பார்த்தலுக்கு இந் நிலைகாட்டிகள் தான் பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

நிலைகாட்டிகளைத் தரம் பார்க்கும் வினைகளுக்குத் தேர்ந்தெடுக்கும்பொழுது மேற்சொன்ன கருத்துகளை மனத்திலிருத்தாவிட்டால் முடிவு பெரிதும் பிழைபட்டுவிடும். நாம் கவனிக்க வேண்டியவை இவற்றைத் தவிர இன்னும் சில உண்டு. எப்படி 20% பிழையாயினும் 2% பிழையாயினும் ஒத்துக் கொள்ள முடியாதோ, அப்படியே தரம் பார்த்தலில் திட்பத்தை எதிர் பார்க்க முடியாது.

இதற்கு மாறாக, ஒரு குறிப்பிட்ட தரம் பார்க்கும் வினையில் நடுநிலையிலிருந்து எவ்வளவு தூரம் விலகியிருக்கிறோம் என்று மேற்சொன்ன பண்பறிமுறைகளால் நிர்ணயிக்க முடியாது. எடுத்துக்காட்டாக, எளிதில் மின்பகு அமிலமும் எளிதில் மின்பகு காரமும் தரம் பார்க்கும்பொழுது, pH = 7 என்னும் நிலையில் நிறுத்தப்படவேண்டும். இருப்பினும், மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தி, pH = 4 இருக்கும்பொழுது தரம் பார்த்தலை நிறுத்துவது சரியா அல்லது ஃபினால்ப்தலீனைப் பயன்படுத்தி pH = 9 வரை செல்லுவது சரியா? இவ் வகையாக, நடுநிலையில் வேறுபாடு அதிகமாக இருப்பதால், நிலைகாட்டிப் பிழைகள் அதிகமாக உண்டாகுமெனத் தோன்றலாம். ஆனால் நடைமுறையில் பார்த்தால், இம்முடிவு உண்மையன்று. இந்த எடுத்துக்காட்டில் சாதாரணமாகப் பயன்படும் நான்கு நிலைகாட்டிகளும் பயன்படுகின்றன.

ஆகவே, பண்பறிமுறையைப் பயன்படுத்தி, நிலைகாட்டியைப் பொறுக்கி எடுக்கலாமெனத் தெரிகிறது. ஆனால், பிரச்சினையை அளவறிமுறையில் தீர்க்கவேண்டும். இரண்டு அளவறிமுறைகள் இதற்குப் பயன்படுகின்றன. (*a*) தரம் பார்த்தல், வரைகோட்டை வரைதல். (*b*) தரம்பார்க்கும் வினையில் நிலைகாட்டியின் பிழையைக் கணக்கிடல்.

முதலாவதாக, தரம் பார்த்தல் வரைபடத்தைப் பார்ப்போம். 0·1*N* NaOH கரைசலைக் கொண்டு 100 மி.லி. 0·1*N* HCl கரைசலைத் தரம் பார்ப்பதாகக் கொள்வோம். தரம் பார்க்கும் வினையின் பல நிலைகளில் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடு

வோம். எளிதில் மின்பகு அமிலம் அல்லது காரத்தின் H^+ அயனி, அல்லது OH^- அயனியின் அடர்வைக் கணக்கிடும்பொழுது அவற்றின் அடர்வும் அமிலம் அல்லது காரம் ஆகியவற்றின் அடர்வும் சமம் எனக் கொள்ளவேண்டும். ஏனெனில், சமீபகாலக் கருத்துப்படி எளிதில் மின்பகு பொருள்கள் அனேகமாக முழுவதும் பிரிகை புரிந்து நிற்கின்றன எனத் தோன்றுகிறது. கணக்கிடுதலை எளிதாக்குவதற்குத் தரம் பார்க்கும் வினையில் கரைசலின் மொத்தப் பருமன் மாறுவதில்லை எனக் கொள்ளவேண்டும். உண்மையில், தரம் பார்க்கும் வினை முடிவுறும்பொழுது பருமன் இரட்டிப்பாகிறது. பருமனில் மாற்றமேற்படுவதைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளாவிடின், pH மதிப்பில் உண்டாகும் பிழை log 2 ஆகும். அல்லது சுமார் 0·3 ஆகும். முடிவை இப் பிழை அதிகமாகப் பாதிக்காதாகையால், கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டியதில்லை.

தரம் பார்க்கத் தொடங்குவதற்கு முன்னால், HCl-ன் அடர்வு 0·1*N* ஆதலால், அதன் pH மதிப்பு 1 ஆகும். 100 மி.லி. HCl கரைசலுடன் 90 மி.லி. 0·1*N* NaOH கரைசலைச் சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம், இப்பொழுது மொத்தமாக உள்ள அமிலத்தில் 90% நடுநிலையாக்கப்பட்டுவிட்டது. தரம் பார்க்கும் வினை தொடங்குவதற்கு முன்னால் இருந்ததில் பத்தில் ஒரு பங்குதான் அமிலம் கரைசலில் இப்பொழுது உள்ளது. பருமமாற்றத்தை நாம் பொருள்படுத்தவில்லையாதலால் தனித்திருக்கும் அமிலத்தின் அடர்வு ($C_{அமிலம்}$) தொடக்கத்திலிருந்ததில் பத்தில் ஒரு பங்குதான் உள்ளது. அல்லது 0·01 மோல்/லிட்டர். ஆகவே, இந் நிலையில் கரைசலின் pH அளவு உத்தேசமாக 2 ஆகும்[1]. 99மி.லி. NaOH சேர்த்தவுடன் தனித்துள்ள HCl-ன் அடர்வு மீண்டும் பத்திலொரு பங்கிற்குக் குறைகிறது. அதாவது, 0·001 மோல்/லிட்டர் ஆகிறது. pH-ன் மதிப்பு 3 ஆக உயர்கிறது. இவ்வாறே 99·9மி·லி. NaOH சேர்த்தவுடன் $C_{அமிலம்}$ 0·0001 மோல்/லிட்டர் என்ற அளவுக்குக் குறைந்து, pH-ன் மதிப்பு 4 ஆகிறது. சரியாக 100 மி.லி. NaOH சேர்த்தவுடன், எவ்வளவு அமிலம் உள்ளதோ அதற்குச் சமானமான அளவு காரம் சேர்க்கப்பட்டிருக்கிறது. அதாவது, நடுநிலைப் புள்ளியை அடைந்தாகிவிட்டது. இந் நிலையில், கரைசலில், NaCl மட்டும் கரைந்து நிற்கிறது. உப்பு நீராற் பகுப்படமாட்டாதாகையால், கரைசலின் pH மதிப்பு

1. பருமன் மாறுவதைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டால், $C_{அமிலம்}$ $= \frac{0·1\times10}{190} = 5·3\times10^{-3}$ ஆகும். pH $= -(0·72-3) = 2·28$ ஆகிறது.

7 ஆகிறது. இந்த நிலையில் தரம் பார்த்தலை நிறுத்திவிட வேண்டும். இருப்பினும் காரத்தை அமிலத்துடன் தரம் பார்க்கும் வினையில், pH மதிப்பு மாறுவதைக் காண 100% தேவைக்குமேல் NaOH சேர்த்துக் கணக்கிடவேண்டும்.

0·1மி.லி. காரத்தைத் தேவைக்குமேல் அதிகமாகச் சேர்த்த தாகக் கொள்வோம். அதாவது 100·1 மி.லி. ஆகும்.

அட்டவணை 11

100 மி.லி. 0·1N HCl மற்றும் 0 1 N NaOH ஆகியவற்றைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது உண்டாகும் pH மாற்றம். (அல்லது எதிர்மாறுக)

NaOH சேர்த்து மி.லி.	C அமிலம் M	காரம் M	[H+]	எதிர் மாறுக [OH⁻]	pH
—	0·1	—	10^{-1}	10^{-13}	1
90	0·01	—	10^{-2}	10^{-12}	2
99	0·001	—	10^{-3}	10^{-11}	3
99·9	0·0001	—	10^{-4}	10^{-10}	4
100 சமானநிலை	—	—	10^{-7}	10^{-7}	7
100·1	—	0·0001	10^{-10}	10^{-4}	10
101·0	—	0·001	10^{-11}	10^{-3}	11
110	—	0·01	10^{-12}	10^{-2}	12
200	—	0·1	10^{-13}	10^{-1}	13

NaOH-ன் அடர்வும் HCl-ன் அடர்வும் சமமாகையால், தேவைக்குமேல் சேர்க்கப்பட்ட 0·1மி.லி. காரம், OH^- அயனிகளைக் கொடுக்கும். 0·1மி.லி. அமிலம் அதிகாமாயிருக்கும் பொழுது உண்டாகும் H+ அயனி அடர்வுக்கும் இங்குள்ள OH^- அயனி அடர்வுக்கும் சமம். ஆகவே, இந் நிலையில் கரைசலின் OH^- அயனி அடர்வு ஏறக்குறைய 10^{-4} ஆகையால்,

$$[H+[= 10^{-10} \text{ மற்றும் } pH = 10$$

இவ்வாறே 1மி.லி. அதிகமாக NaOH சேர்த்தால்,

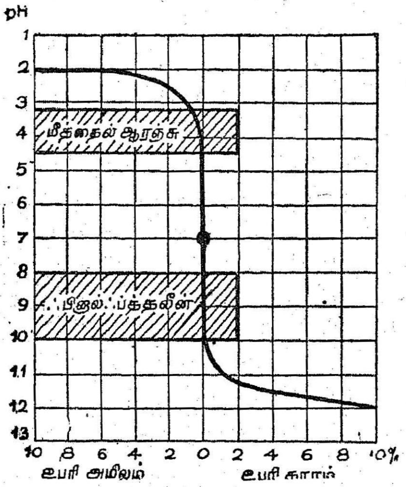
$$[OH^-] = 10^{-3} \text{ மற்றும் } [H] = 10^{-11} \text{ மற்றும் } pH = 11$$

இந்த முடிவுகளை XI ஆவது அட்டவணையில் சுருக்கித் தரப் பட்டிருக்கிறது. இம் முடிவுகளைக் கொண்டு 45.ஆவது படத்தில் காட்டியபடி வரைகோடு வரையலாம்.

தரம்பார்க்கும் வினையில், pH மதிப்பு மாறுவதைக் காட்டும் வரைகோட்டிற்குத் தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகள் எனப் பெயர்.

தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டை வரைவதற்கு, கரைசலிலுள்ள தேவைக்கு அதிகமான அமிலம் அல்லது காரத்தை (சதவீதத்தில்[1]) படுக்கைக் கோட்டில் எடுத்துக் கொண்டு அதற்குப் பொருத்தமாகிற pH மதிப்புகளை நிலைகோட்டில் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். வரைகோட்டை இடமிருந்து வலப் புறமாகப் பார்த்துக் கொண்டு போனால், pH மதிப்புகள் மாறுவது தெரிகிறது (அமிலத்தை, காரத்துடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது). இதற்கு மாறாக, காரத்தை அமிலத்துடன் தரம் பார்க்கும் பொழுது உண்டாகும் pH மதிப்பின் மாற்றங்களை, வலப்புறமிருந்து இடப்புறமாகப் பார்க்கவேண்டும். படம் மிகப் பெரிதாகப் போகாமலிருப்பதற்காக, உபரியாகவுள்ள அமிலம் அல்லது காரம் 10% அளவுக்குமேல் எடுத்துக்கொள்ளப்படவில்லை.

0·1 *N* HCl உடன் 0·1 *N* NaOH தரம் பார்க்கும் வினையில் கிடைக்கும் தரம் பார்த்தல் வரைகோட்டை ஆராய்ந்தால் படத்தில் (45 ஆவது படம்) கரும் புள்ளியாகக் காட்டியிருக்கும் நடுநிலைப்புள்ளி, கரைசல் நடுநிலையிலிருப்பதைச் சுட்டும் புள்ளியுடன் ஒன்றிவிடுகிறது (pH = 7).



படம் 45. 0·1 HCl உடன் 0·1 N NaOH ஐத் தரம்பார்க்கும் வளைகோடு. (அல்லது எதிர்மாறாக)

மேலும், தரம் பார்க்கும் வினை முடிவடையும் பொழுது திடீரென்று pH மதிப்பில் மாற்றம் ஏற்படுவதையும் பார்க்கிறோம். அனேகமாகக் காரம் முழுவதும் (99.9மி.லி. சேர்த்த பிறகும் pH-ல் 3 அலகுகள் (1-ல் இருந்து 4 வரை) மாற்றம் ஏற்பட்டிருக்கும் பொழுது, 0·1 மி.லி. உபரி அமிலத்திலிருந்து 0·1 மி.லி. உபரி காரம் (அதாவது 99.9மி.லி. முதல் 100·1 மி.லி. வரை

[1] 100 மி. லி. கரைசலைத் தரம் பார்த்தால், உபரியாகவுள்ள ஒவ்வொரு மி.லி. கரைசலும் 1% அளவைக் குறிக்கும்.

காரத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது) pH-ல் 6 அலகுகள் (அதாவது நான்கிலிருந்து 10 வரை) மாற்றம் ஏற்படுகிறது. நடைமுறையில் 100 மி.லி. எடுத்துக்கொள்ளாமல், 25 மி.லி. எடுத்துக்கொள்வது வழக்கம். அப்படியானல், சுமார் பத்து லட்சம் மடங்கு H^+ அயனியின் அடர்வில் குறைவு ஏற்பட்டதால் உண்டான pH மாற்றம் சுமார் $\frac{0\cdot2}{4}$ மி. லி. அதாவது 0·05 மி.லி. NoHa சேர்ப்பதால் உண்டானதாகும். இந்த அளவு சுமார், 1–2 துளிகளைக் குறிக்கும், தரம் பார்த்தல் வினைமுடிவடையும் பொழுது உண்டாகும் இத் திடீர் pH மாற்றம் நல்ல முறையில் பயனளிக்குமென்பது நன்கு தெரிகிறது.

கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி,

$$\text{pH} = \text{p}K - \log \frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}}$$

கடைசி 1—2 துளிகள் கரைசலைச் சேர்ப்பதால் உண்டாகும் pH திடீர் மாற்றம், $\frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}}$ என்னும் விகிதத்தில் உண்டாகும் திடீர் மாற்றத்திற்குப் பொருத்தமாயிருக்குமெனத் தெரிகிறது. ஆகவே, இந் நிலையில், நிலைகாட்டியின் நிறத்தில் திடீரென மாற்றமேற்படுமெனத் தெரிகிறது. தரம் பார்த்தல் வரைகோட்டில் திடீரென மாற்றம் ஏற்படாவிடின், நிலைகாட்டியின் நிறம் சீராகவும், மெதுவாகவும் மாறும். அதனுல், தரம்பார்க்கும் வினையின் முடிவைக் காணமுடியாது. இச் சூழ்நிலையில் துல்லியமான தரம் பார்த்தல் முடிவு கிடைக்காது.

தரம் பார்த்தல் வரைகோட்டின், இக் குணங்களைக் கொண்டு நிலைகாட்டியைப் பொறுக்கி எடுக்கும் பிரச்சினையில் என்ன முடிவுக்கு வரலாம்? மேலெழுந்த வாரியாகப் பார்க்கும்பொழுது, pH = 7 என்ற நிலையில் நிறமாற்றமடையும் நிலைகாட்டியைப் பொறுக்கி எடுக்கவேண்டியது கட்டயமாகுமெனத் தோன்றலாம் (அதாவது இந்தத் தரம்பார்க்கும் வினையில் நடுநிலைப்புள்ளி இருக்கும் pH மதிப்பில்). எடுத்துக்காட்டாக, லிட்மஸ், அல்லது புரோம்தைமால் புளு ஆகிய நிறங்காட்டிகளின் தரம் பார்த்தல் அடுக்கு 7 ஆகும். இருப்பினும், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டின் திடீர் மாற்றத்தைக் கருத்திற்கொண்டு பார்க்கும்பொழுது, pH = 4 என்ற நிலையில் நிறமாற்றமடையும் மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிறங்காட்டியையும்; அதன் நடுநிலைப்புள்ளி pH = 7 என்ற நிலையில் இல்லாமல் pH= 4 என்ற நிலையில் இருப்பினும், பயன்

படுத்தலாமெனத் தெரிகிறது. XI ஆவது அட்டவணைப்படி 99.9 மி.லி. NaOHஐச் சேர்த்த உடன் pH மதிப்பு 4 என்ற நிலையை அடைகிறது. ஆகவே, தரம் பார்த்தல் பிழை இங்கு 0·1 மி.லி. /100 மி.லி. ஆகிறது. அதாவது 25 மி.லி. பயன் படுத்தும்பொழுது 0.025 மி.லி. தான் ஆகிறது (ஒரு துளிக்குமேல் போகாது).

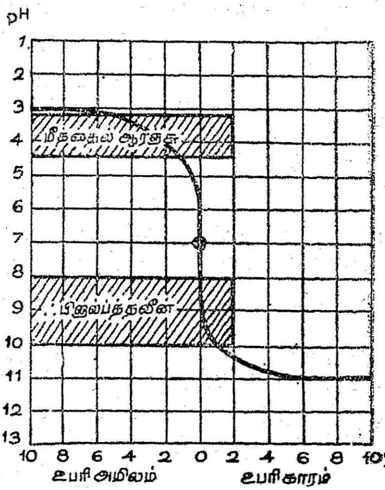
இதே போன்று ஃபினால்ப்த்தலீன் பயன்படுத்தும் பொழுதும் ஒவ்வொரு 25 மி.லி. கரைசலுக்கும் 0·025 மி.லி. (அல்லது 0·1 மி.லி. /100 மி.லி.) சேர்த்தால் போதுமானது. இச் சிறு அளவு கூடிய வுடன் pH அளவு 10 ஆக மாறிவிடுகிறது. இந் நிலைகாட்டியின் நடுநிலைப்புள்ளி pH = 9–ல் அமைந்திருக்கிறது. மேற்கூறிய கருத்துகளிலிருந்து நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுக்கும் முறை யைக் காணலாம். குறிப்பிட்ட தரம் பார்த்தல் வினையில் பயன் படுத்தப்படும் நிலைகாட்டியின் தரம் பார்த்தல் அடுக்கு, தரம் பார்த்தல் வரைகோட்டில் திடீரென pH மதிப்பு மாறும் எல்லை களுக்குள் அடங்கி இருத்தல் வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டாக, 0·1 *N* எளிதில் மின்பகு அமிலங்களை எதிளில் மின்பகு காரங்களைக் கொண்டு (அல்லது எதிர் எதிராக உள்ளது) தரம் பார்க்கும்பொழுது மீத்தைல் ஆரஞ்சு (pT = 4·0) முதல் தைமால்ஃப்த்தாலின் (pT = 10)[1] வரையுள்ள எல்லா நிலைகாட்டிகளும் ஒரே முடிவைக் கொடுக்கும்.

மாறாக, ட்ரேப்பியோலின் OO (pT $\approx$ 2) என்ற நிலைகாட்டி யைப் பயன்படுத்தினால், XIஆவது அட்டவணைப்படி HCl-ஐத் தரம் பார்க்கும் பொழுது, சேர்க்கப்படும் NaOH–ன் அளவு சுமார் 10 மி.லி. குறைவாயிருப்பதால், இந்த நிலைகாட்டி பயன் படாது. இதைவிட முக்கியமான காரணம் என்னவெனில், pH = 2 என்ற நிலையில் தரம் பார்த்தல் கோடு அனேகமாக கிடை நிலையில் உள்ளது. ஆகவே, ட்ரோப்பியோலின் OO என்னும் நிலைகாட்டியின் நிறம் சீராகவும் மெதுவாகவும் மாறு மாகையாலும் இதை, நிலைகாட்டியாக இந்தத் தரம் பார்க்கும் வினைக்குப் பயன்படுத்தக்கூடாது. இதேபோன்று, அலிஸரின் மஞ்சளும் (pT $\approx$ 11) பயன்படாது. ஏனெனில், NaOH–ன் பருமன் சுமார் 1 மி.லி. கூடுதலாகும். ஆயினும், நிறமாற்றம் உடனடியாக ஏற்படாது.

1 காரக்கரைசலில் கார்பனேட்டுகள் இல்லாமல் இருக்கும் பொழுதுதான், இதன் முடிவு பொருந்துமென 68ஆவது பிரிவில் விளக்கம் தரப்பட்டிருக்கிறது.

இதுவரை, 0·1 N கரைசல்களின் தரம் பார்த்தலைத்தான் கவனித்தோம். இப்பொழுது 0·01 N கரைசலைப் பயன்படுத்துவதைப் பார்ப்போம். 46ஆவது படத்தில் காட்டியபடி, முன்பு விவரித்த முறைப்படி கணக்கிட்ட பட்டியலைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டை வரையவேண்டும். இந்த வரைகோட்டைக் கவனிக்கும்பொழுது, திடீரென pH மாற்றம் ஏற்படும் எல்லைகள் முந்தியதைவிடக் குறுகலாக உள்ளன. அதன் எல்லை pH 5-ல் இருந்து 9 வரை உள்ளது. ஆகையால், மீத்தைல் ஆரஞ்சும் (pT = 4), தைமால்ஃப்த்தாலினும் (pT = 10) இங்குப் பயன்படா. மாறாக, மீத்தைல் ரெட், லிட்மஸ், ஃபினுல்ஃப்த்தாலின் போன்ற பிற நிலைகாட்டிகள் பயன்படும்.



படம் 46. 0·01 N HCl உடன் 0·01 N NaOH ஐத் தரம் பார்க்கும் வரைகோடு (அல்லது எதிர் மாறாக.)

63. எளிதில் மின்பகா அமிலத்துடன், எளிதில் மின்பகு காரத்தைக் கொண்டு தரம் பார்த்தல், (அல்லது எதிர் எதிராக) (Titration of Weak Acids with Strong Alkalies – or vice Versa)

எளிதில் மின்பகா அமிலத்துடன் எளிதில் மின்பகு காரத்தைக் கொண்டு தரம் பார்த்தலைக் கவனிப்போம். 0·1N CH_3COOH கரைசலில் 100மி.லி. உடன், 0·1 N NaOH கரைசலைக் கொண்டு தரம் பார்ப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். இங்கு H^+ அயனியின் அடர்வைக் கணக்கிடும்பொழுது, அதன் மதிப்பும் கரைசலில் உள்ள அமிலத்தின் மொத்த அடர்வும் சமம் எனக் கொள்ளக் கூடாது. ஏனெனில், மொத்தத்தில் ஒரு சிறு அளவு தான் பிரிகை அடைந்து H^+ அயனிகளாக நிற்கும். மற்ற பெரும்பான்மையான அமிலம் பிரிகை அடையாத மூலக்கூறுகளாகத் தான் கரைசலில் நிற்கும். ஆகவே, இங்கு, pH மதிப்பை, எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியைக் கொண்டு கணக்கிட வேண்டும். அதாவது,

$$\frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_{\text{அமிலம்}} = 1{\cdot}86\times10^{-5} \qquad (1)$$

தொடக்கத்தில், அசட்டிக் அமிலம் அரைகுறையாகக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி பிரிகை அடைகிறது.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

இச் சமன்பாட்டின்படி பார்த்தால், ஒவ்வொரு H^+ அயனிக்கும் ஒவ்வொரு CH_3COO^- அயனிக் கரைசலில் உண்டாவது தெரிகிறது. ஆகவே, அவற்றின் அடர்வு சமமாகும். அதாவது,

$$[CH_3COO^-] = [H^+]$$

அசட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை வீதம் மிகக் குறைவாகையால் நாம் கீழ்க்கண்ட முடிவை எடுத்துக்கொள்ளலாம்.

$$[CH_3COOH] \approx C_{\text{அமிலம்}}$$

இங்கு $C_{\text{அமிலம்}}$ என்பது, கரைசலிலுள்ள அசட்டிக் அமிலத்தின் மொத்த அடர்வு ஆகும். அதாவது, $0 \cdot 1M$ ஆகும். ஆகையால், கிழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது. முதல் சமன்பாட்டின்படி,

$$[H^+]^2 = K_{\text{அமிலம்}} C_{\text{அமிலம்}}.$$

மேலும்,

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{அமிலம்}} C_{\text{அமிலம்}}}. \quad (2)$$

$[H^+]$ அயனி அடர்வை pHஆக மாற்றுவதற்கு, இண்டாவது சமன்பாட்டின் மடக்கை எடுக்கவேண்டும். பிறகு,

$$-\log [H^+] = -\tfrac{1}{2} \log K_{\text{அமிலம்}} - \tfrac{1}{2} \log C_{\text{அமிலம்}}.$$

அல்லது,

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_{\text{அமிலம்}} - \tfrac{1}{2} \log C_{\text{அமிலம்}}. \quad (3)$$

இங்கு $pK_{\text{அமிலம்}} = -\log K_{\text{அமிலம்}}$ என்பது அமிலத்தின் பிரிகை அடுக்கு ஆகும். இதை முன்பு 61 ஆவது பிரிவில் பார்த்தோம். இங்கு[1]

$$p_{\text{அமிலம்}} K = \log 1 \cdot 86 \times 10^{-5} = -(0 \cdot 27 - 5) = 4 \cdot 73$$

ஆகவே, மூன்றுவது சமன்பாட்டின்படி

$$PH = \frac{1}{2} \times 4 \cdot 73 - \frac{1}{2} \log 0 \cdot 1 = 2 \cdot 37 + 0 \cdot 5 = 2 \cdot 87$$

$0 \cdot 01N$ அசட்டிக் அமிலத்தின் pH மதிப்பு இவ்வளவுதான். ஆகவே, தரம்பார்க்கும் வரைகோட்டின் தொடக்கம் இங்கிருந்து தொடங்கவேண்டும்.

1 சோதனைவழி pH மதிப்பைக் காணும்பொழுது கிடைக்கும் திட்பம் 0·01 ஐ விட அதிகப்படாததால், அவற்றின் மடக்கைகளை pH மற்றும் pK மதிப்புகளைக் கணக்கிடும்பொழுது 0·01 அளவுக்குத் திருத்தப்பட்டிருகிறது.

குறிப்பு: pH மதிப்பை வேறுவகையிலும் கணக்கிடலாம். முதலில் 2 ஆவது சமன்பாட்டிலிருந்து H^+ அயனி அடர்வைக் கணக்கிட்டுப் பிறகு அதை pH ஆக மாற்றவேண்டும். பிறகு,

$$[H^+] = \sqrt{1{\cdot}86 \times 10^{-5} \times 0{\cdot}1} = \sqrt{1{\cdot}86 \times 10^{-6}}$$
$$= 1{\cdot}34 \times 10^{-3} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்.}$$

ஆகவே,

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1{\cdot}34 \times 10^{-3} = -(0{\cdot}13 - 3) = 2{\cdot}87$$

இருப்பினும் 3ஆவது சமன்பாடு கையாளுவதற்கு வசதியாக இருக்கிறது. ஏனெனில், pK-ன் மதிப்பை ஒரே ஒருதரம் கணக்கிட்டு அதைக்கொண்டு, தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டிற்கான பல புள்ளிகளைக் கண்டு கொள்ளலாம். மாறாக, $[H^+]$ அயனி அடர்வுக்கு, சமன்பாடுகளைப் பயன்படுத்தினால் ஒவ்வொரு தடவையும் மடக்கை எடுக்கவேண்டும். மேலும், pK-ன் மதிப்பைக் கணக்கிட்டுக் கண்டுகொள்ளவேண்டியதில்லை. அட்டவணையில் (புத்தகக் கடைசியில் உள்ள அனுபந்தம் II) பார்க்கலாம்.

தரம் பார்த்தல் வரைகோட்டின் இடையிலுள்ள புள்ளிகளைக் கணக்கிட்டுக் காணவேண்டிய வழிகளைக் காண்போம். மொத்த அமிலத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு தரம்பார்க்கும் வினையில் ஈடுபட்ட நிலையை இப்புள்ளிகள் சுட்டுகின்றன அதாவது, உப்பாக மாறிய அளவு அமிலத்தைச் சுட்டுகின்றன. ஆகவே, இப் புள்ளிகளில் கரைசல், தனித்த CH_3COOH அமிலத்தையும், அதன் உப்பாகிய CH_3COONa ஐயும் கொண்டிருக்கும். அப்பேர்ப்பட்ட கரைசலின் pHஐக் கணக்கிடுவதற்குச் சமன்பாட்டின் வழியாக $[H^+]$ அடர்வைக் கணக்கிட்டால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$[H^+] = K_{\text{அமிலம்}} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

ஆனால், CH_3COOH அமிலம் எளிதில் மின்பகா அமிலமாகையால், அனேகமாக முழுவதும் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளாகக் கரைசலில் நிற்கும். ஆகவே, அதன் அடர்வும் கரைசலில் உள்ள மொத்த அமிலத்தின் அடர்வும் சமம் எனக் கொண்டால் பிழை வராது.

அதாவது,

$$[CH_3COOH] \approx C_{\text{அமிலம்}}.$$

மாறாக, உப்பு முற்றிலும் பிரிந்திருப்பதாலும், அசட்டிக் அமிலம் அனேகமாகப் பிரிகையடையாமலிருப்பதாலும் கரை

சலிலுள்ள CH_3COO^- அயனிகள் முழுவதும் உப்புப் பிரிகையடைந்ததால் உண்டானவை எனக் கொள்ளலாம். ஒவ்வொரு உப்பு மூலக்கூறும் ஒரு CH_3COO^- அயனியைக் கொடுப்பதால், கரைசலிலுள்ள CH_3COO^- அயனியின் அடர்வும் உப்பின் அடர்வும் சமம் எனக் கொள்ளலாம்.

அதாவது,

$$[CH_3COO^-] \approx C_{\text{உப்பு}}$$

முன்னதாகக் கொடுத்த சமன்பாட்டின்படி,

$$[H^+] = K_{\text{அமிலம்}} \frac{C_{\text{அமிலம்}}}{C_{\text{உப்பு}}}$$

மடக்கை எடுத்துக் குறிகளை மாற்றினால்,

$$-\log [H^+] = -\log K_{\text{அமிலம்}} - \log \frac{C_{\text{அமிலம்}}}{C_{\text{உப்பு}}}$$

ஆகவே,

$$pH = pK_{\text{அமிலம்}} - \log \frac{C_{\text{அமிலம்}}}{C_{\text{உப்பு}}} \quad (4)$$

இச் சமன்பாட்டைக் கொண்டு[1] தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டிலுள்ள இடைநிலைப்புள்ளிகளைக் கணக்கிடலாம். அவ்வகையான இரண்டு கணக்குகளைக் கணக்கிடுவோம். முதலில், 50% அசட்டிக் அமிலம் தரம் பார்க்கும் வினையில் பயன்பட்டுவிட்டால், கரைசலின் pH எவ்வளவு எனக் கணக்கிடுவோம் (அதாவது வினையைக் குறிக்கும் சமன்பாட்டில் காட்டிய அளவில் 50% காரம் சேர்த்திருப்பதாகக் கொள்வோம்). 50 மி.லி. காரமும், 100 மி.லி. அமிலமும்). தரம் பார்க்க பயன்பட்ட அமிலம் உப்பாக மாறியுள்ளது. ஆகவே, $C_{\text{அமிலம்}}$ $C_{\text{உப்பு}}$ என்னும் விகிதம், தரம் பார்க்கும் வினையில் பயன்படாத மில்லி லிட்டர் அளவு அமிலத்திற்கும் வினையின் பயன்பட்ட மில்லி லிட்டர் அளவு அமிலத்திற்குமுள்ள விகிதம் ஆகும். ஆகவே, இந்நிலையில்,

$$pH = pK_{\text{அமிலம்}} - \log \frac{50}{50} = 4{\cdot}73$$

ஆகவே, எளிதல் மின்பகா அமிலத்தில் 50% தரம் பார்த்தலில் பயன்படுத்தப்பட்டால், கரைசலின் pH மதிப்பும் $pK_{\text{அமிலம்}}$ மதிப்பும் சமமாகிறது. தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் திருப்பம் இருக்கும் பகுதி நன்கு கவனிக்கவேண்டியதாகும்.

1 நிலைககாட்டிகளுக்காக 61ஆவது பிரிவில் உள்ள 2ஆவது சமான்பாட்டை ஒத்து இந்த 4ஆவது சமன்பாடு அமைந்திருக்கிறது, உண்மையில் C அமில உரு மற்றும் C கார உரு ஆகிய இரு தொடர்களும் நிலைகாட்டி அமிலம் மற்றும் அதன் உப்பு ஆகியவைதான்.

கரைசலில் 0·1 மி.லி, அசட்டிக் அமிலம் தங்கியிருக்கும் பொழுதுள்ள நிலையில் தொடங்கி, 0·1 மி.லி. உபரியாகக் காரத்தைச் சேர்த்தால் கிடைக்கும் நிலைவரை உள்ள pH மதிப்பின் மாற்றத்தை இந்தப் பகுதி காட்டுகிறது. ஆகவே, திருப்பம் தொடங்குமிடத்தில்.

$$pH = 4{\cdot}73 - \log \frac{0{\cdot}1}{99{\cdot}9} = 4{\cdot}73 - (-3) = 7{\cdot}73$$

சமான நிலையில் உள்ள pH மதிப்பைக் கணக்கிடப் பயன்படும் சமன்பாட்டை அடைவோம். அரைகுறையாக நீராற்பகுக்கப் பட்ட CH_3COONa உப்புக் கரைசலில் தங்கி நிற்கிறது,

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

இந்தச் சமநிலை வினைக்கு, நிறைதாக்க விதியைப் புகுத்தினால்,

$$\frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]\,[H_2O]} = K$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

H_2O தொடரை வலப்புறம் கொண்டு சென்று, நீராற்பகுப்பதால், அதன் அடர்வில் மாற்றமேற்பட வாய்ப்பில்லையாதலாலும், வெறும் கரைப்பானாக மிக அதிகமான அளவில் இருப்பதாலும் அதன் அடர்வை மாறிலியாகக் கொள்ளலாம். ஆகவே,

$$\frac{[CH_3COOH]\,[HH^-]}{[CH_3COO^-]} = K,[H_2O] = K_h \qquad (5)$$

இங்கு, $K,[H_2O]$ என்பது, அனேகமாக மாறிலியாகும். அதற்கு நீராற் பகுத்தல்மாறிலி எனப் பெயர். அதை K_h என்று குறிப்பது வழக்கம், அதன் மதிப்பை நீரின் அயனிப் பெருக்கமான KH_2O மற்றும் அசட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியிலிருந்தும் கணக்கிட்டுவிடலாம். ஆகவே,

$$[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O} \text{ மற்றும் } [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

5ஆவது சமன்பாட்டில் $[OH^-]$-ன் மதிப்பைப் புகுத்தினால்,

$$\frac{[CH_3COOH] \times 10^{-14}}{[CH_3COO^-]\,[H^+]} = K_h$$

இங்கு,

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]\,[H^+]} = \frac{1}{K_{\text{அமிலம்}}} \text{ ஆகையால்,}$$

$$K_h = \frac{10^{-14}}{K_{\text{அமிலம்}}} \text{ ஆகிறது.}$$

$$\text{மற்றும்,}\quad \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{அமிலம்}}} \qquad (6)$$

வினையின் அயனிச் சமன்பாட்டின்படி, ஒவ்வொரு CH_3COOH மூலக்கூறும் ஒவ்வொரு H^+ அயனியினுல் உருவானதாகத் தெரிகிறது. ஆகவே, $[CH_3COOH] = [OH^-]$ அதே சமயத்தில், CH_3COOH மூலக்கூறுகள், பிரிந்து மிகச் சொற்பமான CH_3COO^- அயனிகளைக் கொடுப்பதால், $[CH_3COO^-] \approx C_{\text{உப்பு}}$ என எடுத்துக்கொள்ளலாம்.

$$\frac{[OH^-]^2}{C_{\text{உப்பு}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{அமிலம்}}}$$

மேலும்,

$$[OH^-] = \frac{\sqrt{10^{-14} \times C_{\text{உப்பு}}}}{K_{\text{அமிலம்}}} \qquad (7)$$

மடக்கை எடுத்து, குறிமாற்றம் செய்தால்,

$$-\log\,[OH^-] = 7 + \tfrac{1}{2}\log K_{\text{அமிலம்}} - \tfrac{1}{2}\log C_{\text{உப்பு}}$$

$$\text{மேலும்}\ pOH = 7 - \tfrac{1}{2}\,pK_{\text{அமிலம்}} - \tfrac{1}{2}\log C_{\text{உப்பு}}$$

ஆனுல், $pH = 14 - pOH$, ஆகவே, தரம் பார்த்தலில், சமானப் புள்ளியில் pH மதிப்பைக் கணக்கிடத் தேவையான வாய்பாட்டை அடைந்து விட்டோம்.

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}\,pK_{\text{அமிலம்}} + \tfrac{1}{2}\log C_{\text{உப்பு}} \qquad (8)$$

0·1 N CH_3COOH மற்றும் 0·1 N NaOH ஆகியவை ஈடுபடும் தரம் பார்க்கும் வினையில், சமான நிலையில் pH மதிப்பை இவ் வாய்பாடு கொண்டு கணக்கிடுவோம். தரம் பார்க்கும் வினையில் உண்டாகும் பருமமாற்றத்தை எடுத்துக்கொள்வதில்லை யாதலால், $C_{\text{உப்பு}}$ என்பது தொடக்கத்தில் அமிலத்தின் அடர்வுக்குச் சமம் எனக் கொள்ளலாம். அதாவது, 0.1 M ஆகவே,

$$pH = 7 + \frac{4{\cdot}73}{2} + \tfrac{1}{2}\log 0{\cdot}1 = 7 + 2{\cdot}37 - 0{\cdot}5 = 8{\cdot}87$$

தரம்பார்த்தலின் உபரியாக NaOH சேர்த்த நிலையில் உள்ள புள்ளிகளில் pH மதிப்பைக் கணக்கிடுவோம். வினையில் உருவான CH_3COONa உடன் கரைசலில் NaOH உம் உள்ளது. இவ் வுப்பின் கரைசல் காரத்துவமுடையதாகையால், NaOH-ன் தன்மை பெருக்கம் அடைகிறது. அதாவது, pH மதிப்புக் கூடு

கிறது. உண்மையில், இதில் ஏற்படும் உயர்வு மிகக் குறைவான தால், அதைத் தள்ளி விடலாம்[1] வேறுவகையாகச் சொன்னால், கரைசலின் pH மதிப்பு அதிலுள்ள NaOH ஐ மட்டும் கணக்கி லெடுத்துக்கொண்டு மதிப்பிடப்பட்டதாகும்.

அட்டவணை 1

100 மி.லி. 0·1 CH_3COOH உடன் 0·1N NaOHஐத் தரம் பார்க்கையில் pH மாற்றம் (அல்லது எதிர் மாறுக)[2]

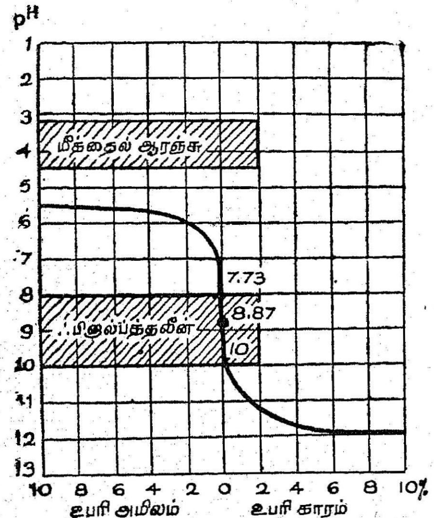
NaOH சேர்த்தது மி.லி.	உபரி மி.லி. அமிலம்	உபரி மி.லி. காரம்	$\frac{C\ அமிலம்}{C\ காரம்}$	கணக்கிடல்	pH
0	100·0	—	—	$pH = \frac{4·73}{2} - 1/2 \log 0·1$	2·87
2·0	98·0	—	98/2	$pH = 4·73 - \log 98 + \log 2$	3·04
15·0	85·0	—	85/15	$pH = 4·73 - \log 85 + \log 15$	3·98
31·0	69·0	—	69/31	$pH = 4·73 - \log 69 + \log 31$	4·38
50·0	50·0	—	50/50	$pH = 4·73 - \log 50 + \log 50$	4·73
90·0	10·0	—	10/90	$pH = 4·73 - \log 10 + \log 90$	5·68
99·0	1·0	—	1/99	$pH = 4·73 - \log 1 + \log 99$	6·73
99·9	0·1	—	0·1/99·9	$pH = 4·73 - \log 0·1 + \log 99·9$	7·73
100 சமான நிலை	—	—	—	$pH = 7 + \frac{4·73}{2} + \frac{1}{2} \log 0·1$	8·87
100·1	—	0·1	—	$[OH^-] = 10^{-4}$; $[H^+] = 10^{-10}$	10
101·0	—	1·0	—	$[OH^-] = 10^{-3}$; $[H^+] = 10^{-11}$	11
110·0	—	10·0	—	$[OH^-] = 10^{-2}$; $[H^+] = 10^{-12}$	12
200·0	—	100·0	—	$[OH^-] = 10^{-1}$; $[H^+] = 10^{-13}$	13

1 இதற்குக் காரணம் என்னவெனில், CH_3COONa உப்பின் நீராற் பகுபடும் தன்மையை, எளிதில் மின்பகு காரமான NaOH வெகுவாகக் குறைத்துவிடும். தரம் பார்க்கும் அமிலம் மிகமிகக் குறைவாக மின்பகு அமிலமாக இல்லாவிட்டால் தான் மேற்சொன்னபடி நடக்கும். அப்படியில்லாவிடில், உப்பு நீராற் பகுடுவதை புறக்கணிக்க முடியாது. pH ஐ வேறு சிக்கலான வாய்பாடு கொண்டு கணக்கிட வேண்டும். இவ்வகையான கணக்கீடுகளை இப் புத்தகத்தில் சேர்க்கவில்லை.

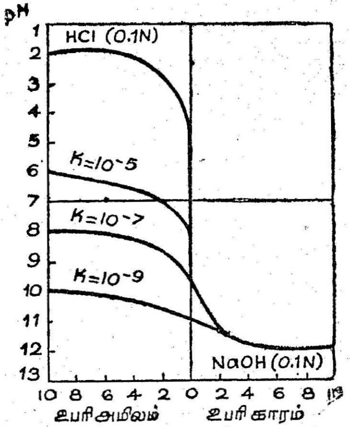
2 2, 15, 31, மி.லி. NaOH கரைசலைச் சேர்த்து, ஒவ்வொரு தடவையும் pH மதிப்பைக் கணக்கிட்டிருப்பது, மீத்தைல் ஆரஞ்சியின் நிலைகாட்டி எல்லையுடன் ஒப்பிடுவதற்காகத் தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகளை வரையும்பொழுது இப்புள்ளி விவரங்களை விட்டுவிடலாம்.

அஃது எளிதில் மின்பகு காரமாகையால், OH^- அயனி அடர்வு NaOH-ன் மொத்த அடர்வுக்குச் சமம் எனக் கொள்ளலாம் வரைகோட்டின் திருப்பக் கடைசியில், உபரியான NaOH-ன் அளவு 100மி. லிட்டர் 0.1 N கரைசலில் 0.1 மி.லி. ஆகும்.[1] இது 0.1N கரைசல். ஒரு லிட்டரில் ஒரு மி.லி. ஆகும். இந்தப் பருமனில் $\frac{0{\cdot}1}{1{,}000}$ அல்லது 10^{-4}கி. அயனி ஆகும். ஆகவே, OH^- அயனி அடர்வு 10^{-4}கி. அயனி/லிட்டர் ஆகும், H^+ அடர்வு $10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10}$கி. அயனி/லிட்டர் ஆகும். ஆகையால், கரைசலின் pH மதிப்பு 10 ஆகும். ஆகவே, 0·1N HClஐ தரம் பார்க்கும் பொழுது கிடைக்கும் pH மதிப்பு இப்பொழுதும் கிடைக்கிறது. வரைகோட்டிலுள்ள பிற புள்ளிகள் முன்பு 45ஆவது படத்தில் கண்ட வரைகோட்டுடன் ஒத்திருக்கின்றன. XIIஆவது அட்டவணையில் pH மதிப்பு கணக்கிடுவதைக் காட்டுகிறது.

தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டை இங்குக் கொடுத்திருக்கும் பட்டியலிலிருந்து வழக்கம்போல் வரையலாம் (படம் 47).



படம் 47. 0·1 N அசெட்டிக் அமிலத்துடன் 0·1 N NaOH ஐத் தரம் பார்க்கும் வரைகோடு (அல்லது எதிர்மாறாக)



படம் 48 தரம் பார்க்கும் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலிக்கும் வரைகோட்டின் இடைமுறிவின் செயல் எல்லைக்கு முள்ள தொடர்பு

இந்த வரைகோட்டையும், 0·1N HCl கரைசலைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டையும் ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால்,

2 தரம் பார்க்கையில் உண்டாகும் பருமமாற்றங்கள் புறக்கணிக்கப்படுவதால்.

கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் கிடைக்கின்றன. (a) HCl தரம் பார்க்கும் வினையில் சமானநிலை, நடுநிலையுடன் ஒன்றிவிடுதல் போன்று இங்கு இல்லை. ஆனால், அது pH = 8.87 என்ற மதிப்புடன் காரத் துவமுள்ள கரைசலில் இருக்கிறது. (b) தரம்பார்க்கும் வரை கோட்டில் உள்ள pH திருப்பம், HCl தரம் பார்ப்பதில் இருப்பதை விடக் குறைவு. இத் திருப்பம் pH = 7·73 (0·1 மி.லி. உபரி அமிலம்) இல் இருந்து, pH = 10 வரை (0·1மி.லி. உபரி காரம்) வியாபித் திருக்கிறது. (c) அசட்டிக் அமிலத்தைக் கொண்டு தரம்பார்க்கும் வினையில், ஃபினால்ப்த்தாலினைத் தவிர, வேறு எந்த நிலைகாட்டி யையும் பயன்படுத்தமுடியாது எனத் தெரிகிறது. மொத்த CH_3COOH அமிலத்தில் 15% மட்டும் நடுநிலையாக்கப்பட்ட நிலையில் pH = 4 உள்ள கரைசலில் மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிறமாற்ற மடைகிறது (அட்டவணை XII). ஆகவே, இங்கு நிலைகாட்டிப் பிழை 85% ஆகிறது. இதைவிட மேலும் முக்கியமாகக் கவனிக்கப்பட வேண்டியது, சமான நிலையின் சமீபத்தில் நிறமாற்றம் மெது வாக நடப்பதாகும். இந்த நிலைகாட்டியின் சிவப்புநிறம் pH ≈ 3·1 (2 மி.லி. NaOH கரைசலைச் சேர்த்தது) சுத்த மஞ்சள் நிறமாக pH ≈ 4·4 (31 மி.லி. NaOH கரைசலைச் சேர்த்தது) மாறு வதற்கு இடையிலுள்ள எல்லா நிறங்களையும் கடக்கவேண்டும். இதற்கு 29 மி.லி. 0·1 *N* NaOHஐ. 100 மி·லி. CH_3COOH கரைசலுடன் சேர்க்கவேண்டும். 25 மி.லி. அசட்டிக் அமிலம் எடுத்துக்கொண்டால் 7·25மி.லி. NaOH கரைசலுக்குச் சமான மாகும். ஆகவே, நிலைகாட்டியின் நிறத்தில் மாற்றம் மெதுவாக நடப்பதால், அசட்டிக் அமிலத்தை இந்த நிலைகாட்டியைக் கொண்டு தரம் பார்க்க முடியாது. மீத்தைல் ரெட்டும், pT ≈ 5·5 இங்குப் பயன்படாது. லிட்மஸ்கூட pT ≈ 7, அசட்டிக் அமிலம், தரம் பார்த்தலில் 0.5% 'நிலைகாட்டிப் பிழை கொடுக்கும். அதன் நிறமாற்றமும் திடீரென ஏற்படாது.

தரம்பார்த்தல் அடுக்கு (pT = 9), pH திருப்பமுள்ள பகுதியில் இருப்பதாலும், சமானநிலை (pH = 8·87)க்குச் சமீபத்தி லிருப்பதாலும், ஃபினால்ப்த்தலின் நிலைகாட்டியை ஒரு துளி சேர்த்தாலும் திடீரென நிறமாற்றமேற்படுவதால், (0·02% சிறுபிழைதான் ஏற்படுகிறது.

CH_3COOH-ன் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் திருப்பமுள்ள பகுதி, HCl-ன் தரம்பார்க்கும் வரைகோட்டில் திருப்பமுள்ள பகுதியைவிடக் குறுகலாக உள்ளதற்குக் காரணம் தெளிவான தாகும். CH_3COOH, எளிதில் மின்பகா அமிலமாகையால் HClஐ

விட மிகக்குறைந்த அளவு H^+ அயனிகளைக் கொடுக்கும். ஆகவே, தரம் பார்த்தல் வரைகோட்டில் உள்ள திருப்பம், CH_3COOH அமிலத்திற்குச் சற்றுக் கூடுதலான pH மதிப்பில் (7·73) தொடங்கும். HCl அமிலத்திற்கு இத் திருப்பம் pH=4 என்ற இடத்தில் தொடங்கும். இரண்டிலும் pH=10 என்னுமிடத்தில் முடிகின்றன.

எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அமிலம் எலிதில் மின்பகா அமிலமாயிருக்கிறதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் pH திருப்பமுள்ள பகுதி குறுகிக்கொண்டுவரும். இவ் வுண்மையை 48ஆவது படத்தில் பார்க்கலாம். இப் படத்தில் $K=10^{-9}$ என்ற நிலையில், வரைகோட்டில் திருப்பம் அனேகமாக முழுவதும் மாறிவிடுகிறது. அப்படிப்பட்ட மிகமிகக் குறைவாகப் பிரிகையடையும் அமிலங்களை எந்த நிலைகாட்டியைக் கொண்டும் தரம் பார்க்க முடியாது. $K \geqslant 10^{-7}$ அளவுள்ள அமிலங்களை மட்டும் தான் தரம் பார்க்கும் வினையில் பயன்படுத்தி 0·1% திட்பமுள்ள முடிவையடையலாமெனக் கணக்கிடப்பட்டிருக்கிறது (பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் பருமனை அளப்பதற்கு இதே அளவு திட்பம் தான் உள்ளது).

கீழ்க்கண்ட காரணங்களுக்காகவும் மேற் குறிப்பிட்ட முடிவுகள் எடுக்கலாம். தரம் பார்க்கும் வினையில் திட்பம் 0 1% ஆக இருப்பதற்கு, மாற்றமடையாத தொடக்கப் பொருளில் 0·1% அளவுக்குமேல் போகாமல் கரைசலில் வினைவிளை பொருளுடன் சமான நிலையில், சமநிலையிலிருக்கவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, 0·1% எளிதில் மின்பகா அமிலக் கரைசலை (HA என்றழைக்கப்படுவது). NaOH கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும் பொழுது, தனித்த அமிலமான HA மற்றும் OH^- ஆகிய இரண்டிலும் சுமார் 0·1% அளவிற்கு மேற்படாமல், நீராற் பகுத்தலால் உண்டாகிச் சமான நிலையில் இருக்கலாம் சமான நிலையில் இவற்றின் உச்சவரம்பு அளவாவது,

$$[HA] = [OH^-] = \frac{0{\cdot}1 \times 0{\cdot}1}{100} = 10^{-4}\ M$$

வினையில் உருவான NaA உப்பின் அடர்வு (A^- அயனிகளின் அடர்வுக்குச் சமம்) 0·1 ஆகும் (தரம் பார்க்கும்பொழுது கரைசலில் ஏற்படும் பரும மாற்றத்தைக் கணக்கிலெடுக்காவிடில்).

NaA உப்பின் நீராற்பகுப்பு மாறிலியாகக் காட்டக்கூடிய சமன்பாட்டில் மேற்குறித்த அடர்வு மதிப்புகளைப் புகுத்தினால்,

$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}$$

கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\frac{10^{-4} \times 10^{-4}}{10^{-1}} = \frac{10^{-8}}{K_{HA}}$$

ஆகவே,

$$K_{HA} = \frac{10^{-14} \times 10^{-1}}{10^{-8}} = 10^{-7}$$

ஆகவே, K_{HA}-ன் மதிப்பு 10^{-7} அளவில் அல்லது அதற்குமேல் இருப்பின், அமிலத்தைக் கூடியவரை ஒத்துக்கொள்ளத்தக்க திட்பத்துடன் தரம் பார்க்கலாமெனத் தெரிகிறது. மாருக, ஓர் அமிலத்தின் pK மதிப்பு 10^7ஐ விடக் குறைவாயிருப்பின் அவ்வமிலம் தரம் பார்க்க உதவாது.

மேற்கூறிய விளக்கங்களிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது. K-ன் மதிப்பு 10^{-7} ஆக இருக்கும்பொழுது, சமான நிலையில் OH^- அயனியின் அடர்வு 10^{-4} ஆகிறது. இந் நிலையில் $[H^+] = 10^{-10}$ ஆகவும் pH மதிப்பு 10 எனவும் தெரிகிறது[1].

நடைமுறையில் தரம் பார்க்க முடியுமெனத் தோன்றும் எளிதில் மின்பகா அமிலங்களுக்குத் தரம் பார்க்கும்பொழுது சமான நிலையில் pH மதிப்பு 10-க்கு மேல் போக முடியாது எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, pT-ன் மதிப்பு 10-க்குமேல் போகாத நிலைகாட்டிகளைத்தான் தரம் பார்த்தலுக்குப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

சில வேளைகளில், எளிதில் மின்பகா அமிலத்துடன் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்கும் சில பொருள்களைச் சேர்ப்பதால், அதன் பிரிகை அளவு கூடும் என்பதை மனத்திலிருத்தவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, மிகமிகக் குறைவாகப் பிரிகையடையும் அநங்கக அமிலங்களுள் ஒன்ருன போரிக் அமிலத்தை ($K = 5{\cdot}7 \times 10^{-10}$) எந்த நிலைகாட்டியின் உதவியைக் கொண்டும் தரம் பார்க்கமுடியாது. pT மதிப்பு 10 உம், 9 உம் கொண்ட தைமால்ஃப்த்தாலினும், ஃபினுல்ப்த்தலீனும் முறையே, நிலைகாட்டிப் பிழைகளாக 15% உம், 37% உம் கொடுக்கின்றன. இருப்பினும்,

[1] இதே முடிவை 8ஆவது சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தியும், சமான நிலைப் புள்ளியில் pH மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}\,pK + \tfrac{1}{2}\log C_{\text{உப்பு}} = 7 + \tfrac{7}{2} - 0{\cdot}5 = 10.$$

மானிட்டால், குளுகோஸ் அல்லது கிளிஸிரால் போன்ற போரிக் அமிலத்துடன் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்கி, பிரிகை வீதத்தைக் கூட்டும் பொருள்களைச் சேர்த்தால், ஃபினால்ப்த் தலீனைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கலாம்.[1]

64. எளிதில் மின்பகா காரங்களைக் கொண்டு எளிதில் மின்பகு அமிலங்களைத் தரம் பார்த்தல் (அல்லது எதிர்மாறாக) Titration of Weak bases with Strong Acids)–(or vice versa)

100 மி.லி. 0·1 N NH_4OH ($K = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$, p$K$ = 4·75) கரைசலைக் கொண்டு 0·1 NHCl ஐத் தரம் பார்ப்பதாகக் கொள் வோம். தரம் பார்க்கும் வினையின் தொடக்கத்தில் 0.1N NH_4OH கரைசலில் உள்ளது. அதன் pH மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் கணக்கிடுவோம்.

$$\frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{\text{காரம்}} = 1{\cdot}8\times10^{-5}$$

$[NH_4{}^+] = [OH^-]$ ஆகையாலும், $[NH_4OH] \approx C_{\text{உப்பு}}$ ஆகையாலும், கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\text{காரம்}}\, C_{\text{காரம்}}}$$

மேலும்,

$$pOH = \tfrac{1}{2}\, pH_{\text{காரம்}} - \tfrac{1}{2}\log C_{\text{காரம்}} \qquad (1)$$

ஆகவே,

$$pH = 14 - pOH = 14 - \tfrac{1}{2}\, pK_{\text{காரம்}} + \tfrac{1}{2}\log C_{\text{காரம்}} \qquad (2)$$

இரண்டாவது சமன்பாட்டை அடைவதற்குப் பயன்பட்ட முதல் சமன்பாடு, எளிதில் மின்பகா அமிலக் கரைசல்களுக்குப் பயன் பட்ட கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டை ஒத்திருக்கிறது.

$$pH\ \tfrac{1}{2} = pK_{\text{அமிலம்}} - \tfrac{1}{2}\log C_{\text{அமிலம்}}$$

இரண்டுக்குமுள்ள ஒரே வேறுபாடு, இங்கு pH மதிப்பும் அங்கு pOH மதிப்பும் கொடுக்கப்படுகின்றன.

இடைநிலைகளைக் கணக்கிடுவதிலும், சமான நிலையைக் கணக் கிடுவதிலும் இதே ஒற்றுமைதான். அதனதன் சமன்பாடுகளும் மேற்கண்டவாறு கணக்கிடப்படுகின்றன (விருப்பப்படுகிறவர்கள் இவற்றைத் தனித்தனியாகக் கணக்கிட்டுப் பார்த்துக்கொள்ள லாம்).

1 உண்மையில், அணைவு அமிலங்கள்தான் தரம் பார்க்கப்படுகின்றன. H_3BO_3 அல்ல.

வினையில் உண்டான NH_4Cl உடன் தனித்திருக்கும் NH_4OH சேர்ந்து கரைசலில் இருக்கும்பொழுது, இடைவெளிப் புள்ளிகளை அடைவதற்குக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$pOH = pK_{\text{காரம்}} - \log \frac{C_{\text{காரம்}}}{C_{\text{உப்பு}}}$$

மேலும்,

$$pH = 14 - pK_{\text{காரம்}} + \log \frac{C_{\text{காரம்}}}{C_{\text{உப்பு}}} \quad (3)$$

சமான நிலையில், கீழே கொடுத்திருக்கும் சமநிலை சமன்பாட்டின்படி நீராற் பகுக்கப்பட்டிருக்கும்பொழுது,

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

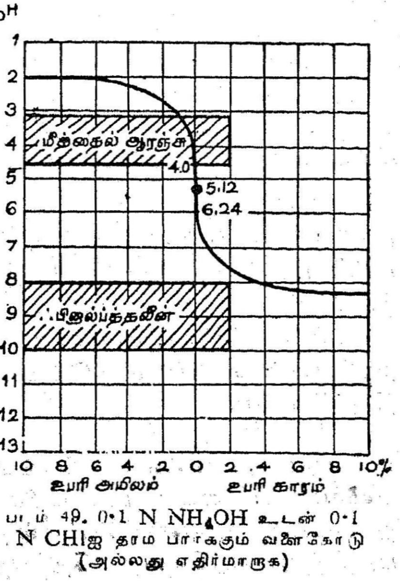
நீராற் பகுத்தல் மாறிலிக்குள்ள சமன்பாடாவது,

$$\frac{[NH_4OH]\,[H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{காரம்}}}$$

இதனால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$pH = 7 - \tfrac{1}{2}\,pK_{\text{காரம்}} - \tfrac{1}{2}\log C_{\text{உப்பு}} \quad (4)$$

முன்பு எளிதில் மின்பகா அமிலமும் எளிதில் மின்பகுகாரமும் சேர்ந்த உப்புக் கரைசல்களின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடுவதற்குப் பயன்படுத்திய சமன்பாட்டிற்கும் இச் சமன்பாட்டிற்கும் ஒரே ஒரு வேறுபாடு உண்டு. முன்பு, pH-ன் மதிப்பு 7-க்குமேல் இருக்கவேண்டுமாதலால் ½ pK மற்றும் ½ log C உப்பு ஆகிய தொடர்களை ஏழுடன் கூட்டப்பட்டது. இங்கு, pH மதிப்பு, 7-க்கும் குறைவாயிருக்குமாகையால், இத் தொடர்களை 7-லிருந்து கழிக்கவேண்டும்.



படம் 49. 0·1 N NH_4OH உடன் 0·1 N CHlஐ தரம் பார்க்கும் வளைகோடு (அல்லது எதிர்மாறாக)

உபரியாக HClஐச் சேர்ப்பதற்குப் பொறுத்தமான புள்ளிகளின் pH மதிப்புகளை, HCl-ன் மொத்த அடர்விலிருந்து முன்பு விவரித்த முறைப்படி கணக்கிட வேண்

டும். தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டிற்குத் தேவையான புள்ளி விவரங்கள் XIII அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. வரைகோடு 49ஆவது படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

அட்டவணை 13.

100 மி.லி. 0·1 N NH_4OH உடன் 0·1 N HCl ஐ தரம் பார்க்கையில் pH மாற்றம் (அல்லது எதிர்மாருக)

சேர்த்த HCl அமிலம் மி.லி.	உபரி மி.லி. NH₄OH	உபரி மி.லி. HCl	C காரம் / C உப்பு	கணக்கிடல்	ph
0	100	—	—	$pH = 14 - \frac{4{\cdot}75}{2} - 1/2 \log 0{\cdot}1$	11·13
65	35	—	35/65	$pH = 14 - 4{\cdot}75 + \log 35 - \log 65$	9·02
90	10	—	10/90	$pH = 14 - 4{\cdot}75 + \log 10 - \log 90$	8·30
99	1	—	1/99	$pH = 14 - 4{\cdot}75 + \log 1 - \log 99$	7·25
99·9	0·1	—	0·1/99·9	$pH = 14 - 4{\cdot}75 + \log 0{\cdot}1 - \log 99{\cdot}9$	6·24
100 சமான நிலை	—	—	—	$pH = 7 - \frac{4{\cdot}75}{2} - 1/2 \log 0{\cdot}1$	5·12
100·1	—	0·1	—	$[H^+] = 10^{-4}$	4·0
101·0	—	1·0	—	$[H^+] = 10^{-3}$	3·0
110·0	—	10·0	—	$[H^+] = 10^{-2}$	2·0
200·0	—	100·0	—	$[H^+] = 10^{-1}$	1·0

XIII அட்டவணைப்படி (a) சமான நிலைப்புள்ளி அமிலப் பகுதி (pH = 5·12)-ல் உள்ளது. (b) திடீரென pH மாற்றமேற்படும் பகுதி pH = 6.24-லிருந்து தொடங்கி pH = 4 வரை இறங்குகிறது. அதாவது, மொத்தம் 2·24 pH அலகுகள் வரை வியாபித்திருக்கிறது. ஆனால், 0·1 *N* HCl உடன் 0·1 *N* NaOH ஐத் தரம் பார்க்கும்பொழுது இப் பகுதி சுமார் 6 அலகுகள் வியாபித்திருக்கின்றன.

ஆகவே, எவ்வளவுக்கெவ்வளவு தரம் பார்க்கும் காரம் எளிதில் பிரிகையடையாமலிருக்குமோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் திடீரென pH திருப்பமேற்படும் பகுதி குறுகிவிடுமெனத் தெரிகிறது. ஆகவே, இப்படிப்பட்ட

தரம் பார்க்கும் வினைகளில் பயன்படும் நிலைகாட்டிகளின் தொகை மிகமிகக் குறைந்து விடுகிறது. மிகமிகக் குறைவாகப் பிரிகையடையும் அமிலங்களைப் போலவே, மிகமிகக் குறைவாகப் பிரிகையடையும் காரங்களும் ($K < 10^{-7}$), தரம்பார்க்கும் வினையில் ஈடுபடமுடியாது. ஏனெனில், திடீரென pH மாற்றம் உண்டாகாத காரணத்தால்[1], pT மதிப்பு 6·25 முதல் 4·0 வரை உள்ள எல்லா நிறங்காட்டிகளும் இத்தரம் பார்த்தல் வினைக்குப் பயனற்றதாகும். குறிப்பாக, மீத்தைல் ஆரஞ்சு (pT = 4) மீத்தைல் ரெட் (pT = 5·5) போன்றவை பயனுள்ளவையாகும். ஆனல். ஃபினல்ஃப்த்தாலின் (pT = 9) பயனற்றது.

XIII அட்டவணைப்படி, 0·65% NH_4OH நடுநிலையாக்கப் பட்டவுடன்தான் ஃபினல்ப்த்தலீனின்(pT = 9) தரம் பார்க்கும் அடுக்கை எட்ட முடிகிறது. இந்தப் பகுதியில் வரைகோடு அனேகமாக படுக்கையிலிருப்பதால், ஃபினல்ப்த்தாலினுடைய நிற மாற்றம் மெதுவாகவும் சீராகவும் உண்டாவதால். NH_4OH ஐ இதன் உதவிகொண்டு தரம் பார்த்தல் முடியாது.

65. எளிதில் மின்பகா அமிலத்தைக் கொண்டு எளிதில் மின்பகா, காரத்தைத் தரம் பார்த்தல் (அல்லது எதிர் எதிராக) (Titration of Weak Acids with Weak Bases or vice Versa)

எளிதில் மின்பகா அமிலங்களை எளிதில் மின்பகா கராங்களைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும்பொழுது, தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டின் அமில பாகம், எளிதில் மின்பகா அமிலமும் எளிதில் மின்பகு காரமும் தரம் பார்க்கும்பொழுது கிடைக்கும் வரைகோட்டை ஒத்திருக்கிறது. அதே வரைகோட்டின் காரத்தைக் குறிக்கும் பாகம் எளிதில், மின்பகாக் காரத்தைக் கொண்டு எளிதில் மின்பகு அமிலத்தைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது கிடைக்கும் வரைகோட்டை முற்றிலும் ஒத்திருக்கும். சமான நிலையில் pH மதிப்பு உப்பை நீராற் பகுத்தல் மாறிலியைக் குறிக்கும் சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடப்படுகிறது:

1 63ஆவது பிரிவின் கடைசியில், எளிதில் மின்பகா அமிலங்களைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது, தரம் பார்த்தல் வெற்றிகரமாய் அமைய வேண்டுமானல், சமநிலையில் pH–ன் மதிப்பு 10–க்கு மேல் உயருவது கூடாது எனக் கண்டோம். அதே போன்று இவ் வமிலங்களைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது pH மதிப்பு 4 ஐவிடக் கீழே குறையக்கூடாது. ஆகவே, pT மற்றும் pK ஆகியவற்றின் மதிப்பு 4 முதல் 10 வரையுள்ள நிலைகாட்டிகளைத்தான் தரம் பார்ததலுக்குப் பயன்படுத்தமுடியும். X அட்டவணையில் பட்டியல் செய்திருக்கும் நிலைகாட்டிகள் மீத்தைல் ஆரஞ்சு (pT = 4) முதல் தைமால்ஃப்ததாலின் (pT = 10) வரை உள்ள நிலைகாட்டிகள் இக் கருத்தை உறுதிப்படுத்துகின்றன.

அசட்டிக் அமிலத்துடன் NH_4OH ஐத் தரம் பார்ப்பதாகக் கொள்வோம். உண்டான உப்புக் கீழ்க்கண்டபடி நீராற்பகுக்கப் படுகிறது.

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + CH_3COOH$$

அல்லது,

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + CH_3COOH$$

ஆகவே,

$$K_h = \frac{[NH_4OH]\,[CH_3COOH]}{[NH_4^+]\,[CH_3COO^-]} \qquad (1)$$

இந்தச் சமன்பாட்டிலுள்ள NH_4OH மற்றும் CH_3COOH ஆகியவற்றின் அடர்வுகளை, அவற்றிற்குப் பொருத்தமான பிரிகை மாறிலிகளிலிருந்து கணக்கிட்டுக் கிடைத்த தொகைகளைக் கொண்டு ஈடுசெய்தால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$K_h = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]\,[H^+]\,[CH_3COO^-]}{K_{\text{காரம்}}\,K_{\text{அமிலம்}}\,[NH_4^+]\,[CH_3COO^-]}$$

$$= \frac{[OH^-]\,[H^+]}{K_{\text{காரம்}}\,K_{\text{அமிலம்}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{காரம்}}\,K_{\text{அமிலம்}}} \qquad (2)$$

K_h-ன் மதிப்பை 1ஆவது சமன்பாட்டில் புகுத்தினால் மற்றும் நீராற் பகுக்கும் சமன்பாட்டின்படி பார்த்தால்,

$$[NH_4^+] = [CH_3COO^-] = C_{\text{உப்பு}} \text{ மற்றும்}$$

$$[NH_4OH] = [CH_3COOH]$$

ஆகையால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\frac{[CH_3COOH]^2}{C^2_{\text{உப்பு}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{காரம்}}\,K_{\text{அமிலம்}}}$$

$[CH_3COOH]$-ன் மதிப்பை, அசட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியைக் குறிக்கும் சமன்பாட்டிலிருந்து எடுத்து,

$$[CH_3COOH] = \frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{K_{\text{அமிலம்}}} = \frac{[H^+]\,C_{\text{உப்பு}}}{H_{\text{அமிலம்}}}$$

கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது,

$$\frac{[H^+]\,C_{\text{உப்பு}}}{K_{\text{அமிலம்}}} \sqrt{\frac{10^{-14} \times C^2_{\text{உப்பு}}}{K_{\text{அமிலம்}}\,K_{\text{காரம்}}}}$$

ஆகவே,

$$[H+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times K_{\text{அமிலம்}}}{K_{\text{காரம்}}}}$$

மடக்கை எடுத்துக் குறியை மாற்றினால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}\, pK_{\text{அமிலம்}} - \tfrac{1}{2}\, pK_{\text{காரம்}} \qquad (3)$$

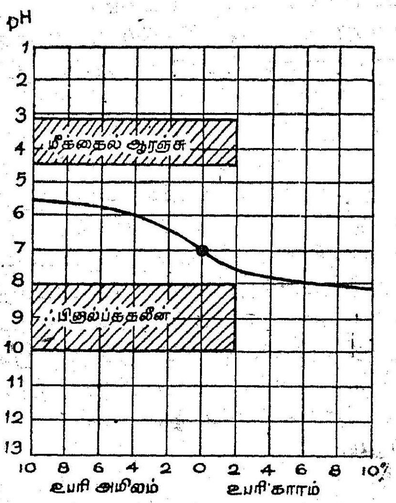
இங்கு,

$$pK_{\text{அமிலம்}} = 4{\cdot}73 \text{ மற்றும் } pK_{\text{காரம்}} = 4{\cdot}75$$

ஆகையால்,

$$pH = 7 + 2{\cdot}37 - 2{\cdot}38 = 6{\cdot}99$$

உப்பின் அடர்வு எவ்வளவு இருப்பினும், சமான நிலையில், கரைசலின் pH மதிப்பு ஏறத்தாழ 7 ஆகிறது. அதாவது, இப் புள்ளி நடுநிலைப் புள்ளியுடன் ஒன்றிவிடுகிறது. இருப்பினும், இம் முடிவு $pK_{\text{அமிலம்}} = pK_{\text{காரம்}}$ என்ற நிலையில்தான் உண்மையாகிறது. அதாவது, வினைபுரியும் அமிலமும் காரமும் சம அளவு பிரிகையடைவனவாயிருத்தல் வேண்டும். அமிலம் அதிக அளவு பிரிகையடையுமானால் ($pK_{\text{அமிலம்}} < pK_{\text{காரம்}}$ ஆனால்) உப்புக் கரைசலின் pH அளவு 7 ஐ விடக் குறையும். ஆகையால், கரைசல் அமிலத்துவமுள்ளதாயிருக்கும். இல்லாவிடில் கரைசல் (pH > 7 ஆக இருந்தால்) காரக்குணமுள்ளதாகும்.



படம் 50. 0.1 N CH_3COOH உடன் 0.1N NH_4HO ஐத் தரம் பார்க்கும் வளைகோடு (அல்லது எதிர் மாறாக)

இந்தச் சோதனை நடைமுறைக்குத் தேவையற்றதாகையால், தேவையான கணக்கீடுகளைக் காட்டாமல், தரம் பார்க்கும் கோடுமட்டும் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. 50ஆவது படத்தில், pH திருப்பம் கோட்டில் எந்த இடத்திலும் காணப்படவில்லை. அதாவது, எந்த நிலைகாட்டியைக் கொண்டும் தரம் பார்க்க இயலாது எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, நடுநிலையாக்கல், தரம் பார்த்தலில் இரண்டில் ஒன்று எளிதில் மின்பகு பொருளாக இருக்கவேண்டுமென நன்கு விளங்குகிறது.

நடு நிலையாக்கல் வினைகளுக்குத் தேவையான நடைமுறை கரைசல்கள், எளிதில் மின்பகு காரங்கள் அல்லது எளிதில் மின்பகு அமிலங்களாக இருந்தால்தான் எளிதில் மின்பகா அமிலங்கள் அல்லது காரங்களைத் தரம் பார்க்கலாம்.

மிகமிகக் குறைவாகப் பிரியும் அமிலம் அல்லது காரத்தைத் தரம் பார்த்தாலும், அல்லது மிகக் குறைந்த அடர்வுள்ள கரைசல்களைத் தரம் பார்த்தாலும், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டிலுள்ள pH மாற்றம் முற்றிலும் மறைந்துவிடுகிறது. கணக்கிட்டுப் பார்த்ததில், சுமார் 0·1% திட்பமுள்ள முடிவை அடைய, $K_{\text{அமிலம்}}$ அல்லது $K_{\text{காரம்}}$ ஆகியவற்றின் மதிப்பு 10^{-7} அளவுக்குக் குறையாமல் இருத்தல்வேண்டும். எனத் தெரிகிறது. மேலும், கரைசலின் அடர்வும் 0·0001 N அளவுக்குக் குறைதல் கூடாது.

முடிவாக, தரம் பார்க்கும் கரைசலில் அமிலம் அல்லது காரத்துடன்கூட, சமான நிலையில் pH மதிப்பை மாற்றி அமைக்கக்கூடிய பொருள் கலந்திருக்கும் என்று வைத்துக்கொள்வோம். எடுத்துக்காட்டாக, HCl கரைசலில் NH_4Cl கலந்து NaOH உடன் தரம் பார்ப்பதாகக் கொள்வோம். இந்த வினைக்கு எந்த நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்துவது? சமான நிலையில் NaCl ஐத் தவிர, கரைசலுக்கு அமிலக் குணத்தைக் கொடுக்கும் NH_4Cl உம் கலந்திருக்கிறது என்பதைக் கருத்தில் கொண்டு இவ் வினவுக்கு விடைகொடுக்கவேண்டும். ஆகவே, சமான நிலை pH $=7$ என்ற நிலையிலில்லாமல் pH < 7 என்ற நிலையில் உள்ளது. இந் நிலை HCl ஐயும் NH_4OH ஐயும் தரம் பார்க்கும்பொழுது உருவாகும். ஆகவே, (மீத்தைல் ஆரஞ்சு அல்லது மீத்தைல் ரெட்) மேற்படி வினைக்குப் பயன்படுத்திய நிலைகாட்டியை இங்குப் பயன் படுத்தவேண்டும். மாருக, ஃபினுல்ப்த்தலீனைப் பயன்படுத்திஞல், நடுநிலைப்புள்ளி pH $= 9$ என்னும் நிலையில் கிடைக்கும். கரைசலின் pH மதிப்பை இந்த அளவுக்குக் கொண்டு வருவதற்குப் பெருமளவு NaOH சேர்க்கவேண்டும். HCl ஐத் தரம் பார்க்கும்பொழுது ஒரு துளி தேவைப்பட்டது. இப்பொழுது பல மி.லிட்டர்கள் தேவைப்படும்.

மிகுதியாகச் சேர்ந்த NaOH. NH_4Cl உடன் வினைபுரியும்.

$$NaOH + NH_4Cl \longrightarrow NH_4OH + NaCl$$

ஆகையால், கரைசலின் pH மதிப்புச் சீராகவும் மெதுவாகவும் கூடும்.

CH_3COONa உம், NaOHஉம் கலந்த கலவையைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது, CH_3COOH உடன் NaOH ஐக் கொண்டு

தரம் பார்கப்பயன்படும் ஃபினுல்ப்த்தலீனையே இங்கும் பயன் படுத்தவேண்டும். ஏனெனில் இரண்டு இடங்களிலும், கரைசலின் சமான நிலையின் pH மதிப்பு CH_3COONa உப்பு உடனிருக்கையில் தான் தீர்மானிக்கப்படுகிறது. மீத்தைல் ஆரஞ்சு, மற்றும் மீத்தைல் ரெட் போன்ற நிலைகாட்டிகளை இங்குப் பயன்படுத்தக் கூடாது. ஏனெனில், இந் நிலைகாட்டிகள் இருப்பின் தேவைக்கு மேல் அதிகமான கரைசலைச் சேர்க்கும்படியாகி, நிறமாற்றம் திடீரென உண்டாகாது.

66. தாங்கல் வினை (Buffer Action)

தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகளை ஆராய்ந்து பார்த்தால், அவற்றில் இரண்டு வகையான பாகங்கள் உள்ளன என்று தெரிகிறது. திடீரென pH மாற்றமடையுமிடங்களில் இக் கோடுகள் செங்குத்தாக இருக்கின்றன. சிறு அளவு அமிலம் அல்லது காரம் சேர்த்தாலும்கூட இந் நிலையில் கரைசலின் pH மதிப்புக் கணிசமாக மாறுகிறது. மாருக, மற்ற இடங்களில் இக் கோடுகள் படுக்கையில் இருக்கின்றன. இப் படுக்கை நிலையில் வரைகோடு அமைந்துள்ள இடங்களில் தரம் பார்த்தல் நிகழு மானல் அமிலம் அல்லது காரத்தைக் கணிசமான அளவு சேர்த்தாலும் pH மதிப்புச் சிறு அளவுதான் மாற்றமடைகிறது. இந் நிலையிலுள்ள கரைசல்கள் தாங்கல்வினை கொண்டவை எனவும் கூறுகிரேம்.

'தாங்கல்' என்னும் தொடர் இப்படிப்பட்ட கரைசல்களுக்கு வந்ததன் காரணம், எப்படிப் புகைவண்டித் தொடரிலுள்ள வண்டிகளில் அதிர்ச்சிகளைத் தாங்குவதற்கு ஏற்பாடுகள் இருக் கின்றனவோ, அப்படிக் கரைசல்களில் பல பொருள்கள் சேர்வ தால் pH மதிப்பு மாருமல் எதிர்த்து நிற்கும் தன்மையாகும். கரைசலில் தாங்கலைச் சேர்த்துவிட்டால், வினை செயல்படும் பொழுது அமிலம், அல்லது காரம் உண்டானுற்கூட pH மதிப்பு மாருமல் ஒரே சீராக இருக்கும்.

இக் கருத்தை விளக்குவதற்குக் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக் காட்டைப் பார்ப்போம். H_2S ஐப் பயன்படுத்தி, Zn^{++} அயனிகளை மற்ற III பிரிவு எதிர் அயனிகளிடமிருந்து பிரிப்பது இவ் வகை யைச் சேர்ந்தது. நடைமுறையில் பார்க்கும்பொழுது, $pH = 2$ என்ற நிலையிலும் ZnS, வீழ்படிவடையும். ஆனல், COS, NiS மற்றும் பிற III பிரிவு சல்ஃபைடுகள் இச் சூழ்நிலையில் வீழ்படி வடைவதில்லை. ஆகவே, முதலில், கரைசலை நடுநிலைப்படுத்தி, $pH = 2$ அளவுள்ள தாங்கல் கரைசலைச் சேர்த்து, பிறகு H_2S ஐச்

செலுத்தினல், வினையில் ஓர் அமிலம் உண்டான போதிலும் Zn^{++} அயனிகள் வீழ்படிவு செய்யப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக,

$$ZnCl_2 + H_2S = \downarrow ZnS + 2HCl$$

III ஆவது பிரிவிலுள்ள மற்ற நேர்அயனிகள் கரைசலில் தங்கிவிடுகின்றன. இதற்குத் தகுந்த தாங்கல் கரைசலாவது HCOOH அமிலமும் அதன் உப்பும் ஆகும். அமோனியம் அல்லது சோடிய உப்பு ஆகும். இக் கலவைக்குப் பெயர் ஃபார்மேட் தாங்கல் கலவையாகும்.

இத் தாங்கல் கலவையின் தாங்கல் வினை எளிதில் விளங்கக் கூடியதாகும். வினையில் உண்டான எளிதில் மின்பகு அமிலம் ஃபார்மேட் உப்புடன் சேர்ந்து, சமான அளவு எளிதில் மின்பகா அமிலமான ஃபார்மிக் அமிலத்தை உண்டாக்கும்.

$$HCOONH_4 + HCl = NH_4Cl + HCOOH$$
$$HCOO^- + H^+ = HCOOH$$

வேறு வகையில் சொன்னல், கரைசலிலுள்ள எல்லா H^+ அயனிகளும், தனித்து நிற்காமல் $HCOO^-$ அயனிகளுடன் சேர்ந்து விடுவதால், கரைசலின் pH மதிப்பு மிகக் குறைவான மாற்றம் தான் அடையும்.

ஒரு ஃபார்மேட் தாங்கல் கரைசலில், காரத்தைக் கலந்தாலும் இந்த முடிவுதான் உண்டாகும். காரத்தின் OH^- அயனிகள் தனித்துவிடாமல் ஃபார்மிக் அமிலத்தின் H^+ அயனி களுடன் சேர்ந்து விடுகின்றன.

$$OH^- + HCOOH = H_2O + HCOO^-$$

ஆகவே இங்கும், கரைசலின் pH அளவு அதிகமாக மாறுவ தில்லை.

எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் தரம் பார்க்கும் வரைகோடு களைக் கவனித்தால், எளிதில் மின்பகா அமிலமும் அதன் உப்பும் சேர்ந்த கலவை தாங்கல் குணமுடையது எனத் தெரிகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அசட்டிக் அமிலமும் NaOH உம் தரம் பார்க்கும்பொழுது கிடைக்கும். வரைகோட்டில் அமிலப் பாகப் பக்கம் படுக்கையில் கிடக்கும் பகுதி (47 ஆவது படம்), மற்றப் பாகம் தனித்திருக்க CH_3COOH-ல் ஒரு பாகம் மட்டும் பல நிலைகளில் தரம் பார்க்கப்பட்டிருப்பதை (அதாவது உப்பாக மாறி இருப்பதை) ஒத்திருக்கிறது. ஆகவே, CH_3COOH மற்றும் CH_3COONa ஆகிய கலவை ஒரு தாங்கல் கலவையாகும். இக் கலவை சேர்த்த கரைசலில் அமிலம் அல்லது காரத்தைச் சேர்த்

தால் pH மதிப்பு அதிகமாக மாறுது (இதற்குப் பெயர் அசிட்டேட் தாங்கல் ஆகும்).

இத் தாங்கலின் pH மதிப்பைக் குறிப்பிட்ட அளவு அமிலமும் உப்பும் உள்ள கரைசலில் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டைப் பயன் படுத்திக் கணக்கிட்டுவிடலாம்.

$$pH = pK - \log \frac{C_{\text{அமிலம்}}}{C_{\text{உப்பு}}}$$

எடுத்துக்காட்டாக, கரைசலில் 0·1 மோல் அசட்டிக் அமிலமும் அதன் உப்பும் இருந்தால்,

$$pH = 4{\cdot}73 - \log \frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}1} = 4{\cdot}73$$

இக் கரைசலில் ஒரு லிட்டருடன் 0·01 மோல் எளிதில் மின்பகு அமிலத்தைச் சேர்த்தால், 0·01 மோல் உப்பு (CH_3COONa) அதற்குச் சமான அளவுள்ள CH_3COOH ஆக மாறிவிடுகிறது. ஆகவே, கரைசலின் pH அளவு,

$$pH = 4{\cdot}73 - \log \frac{0{\cdot}11}{0{\cdot}09} = 0{\cdot}64$$

இதே விதமாக, ஒரு லிட்டரில் 0·01 மோல் காரத்தைச் சேர்த்தாலும், pH மதிப்பாவது,

$$pH = 4{\cdot}73 - \log \frac{0{\cdot}09}{0{\cdot}11} = 4{\cdot}82 \text{ ஆகும்.}$$

ஆகவே, இரண்டு இடங்களிலும் pH-ன் மாற்றம் 0·09 தான். இதற்கு மாறாக, ஒரு லிட்டர் சுத்தமான நீரில் இதே அளவு அமிலம் அல்லது காரத்தைச் சேர்த்தால், pH மதிப்பு 5 அலகுகள் மாறுகின்றன (7-ல் இருந்து 2-க்குக் குறைகிறது; அல்லது 7-ல் இருந்து 12-க்கு உயருகிறது).

தாங்கல் கரைசலை வளாவும் பொழுது, அதன் pH மதிப்பு மாறுவதில்லை. ஏனெனில், $C_{\text{அமிலமும்}}$ $C_{\text{உப்பும்}}$ ஒரே விகிதத்தில் மாறுகின்றன.

NH_4OH உம், HCl உம் தரம் பார்க்கும் வினையில் கிடைத்த வரைகோட்டைப் பார்க்கும்பொழுது, எளிதில் மின்பகா காரமும் அவற்றின் உப்புகளும் சேர்ந்த கலவை ($NH_4OH + NH_4Cl$) தாங்கல் பண்புள்ளது எனத் தெரிகிறது. ஏனெனில், இங்கும் முன்னால் பார்த்ததைப் போலவே, தரம் பார்க்கும் வரை கோட்டில் இப் பொருள்களைக் குறிக்கும் பாகம் படுக்கையாக

அமைந்திருக்கிறது. இவ் வகையான கலவையின் pH மதிப்பைக் கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம்.

$$PH = 14 - pK_{\text{காரம்}} + \log \frac{C_{\text{காரம்}}}{C_{\text{உப்பு}}}$$

சமான அளவு NH_4OH ஐயும், $N\ H_4Cl$ ஐயும் சேர்ந்த கலவையின் pH மதிப்பு,

$$14 - pK_{\text{காரம்}} = 14 - 4{\cdot}75 = 9{\cdot}25 \text{ ஆகும்.}$$

இத் தாங்கல் கலவை, பண்பறி பகுப்பாய்வுகளில் பெரிதும் பயன்படுகிறது என்பதை நினைவிலிருத்த வேண்டும். எடுத்துக் காட்டாக, I பகுதி, II பகுதி எதிர் அயனிகளைப் பிரிக்கும் பொழுது, அல்லது II பகுதி அயனிகளினின்று III பகுதி எதிர் அயனிகளைப் பிரிக்கும்பொழுதும் இத் தாங்கல் கலவை பயன்படு கிறது. இரண்டு இடங்களிலும், அமோனியா தாங்கல், மக்னீ ஷியம் ஹைட்ராக்சைடு வீழ்படிவாகாமல் தடுத்துவிடுகிறது. pH ≈ 9 அளவில் இச் சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை, அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கம் எட்டுவதில்லை.

பலவகைப்பட்ட காரத்துவங்களைக் கொண்ட அமில உப்புக் கலவைகள், $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$), தாங்கல் வினை உடையன வாகும். இங்கு முதல் உப்பு, எளிதில் மின்பகா அமிலமாகவும். இரண்டாவது அதன் உப்பாகவும் செயல்படுகின்றன.

கடைசியாக, எளிதில் மின்பகு அமிலம் மற்றும் காரம் ஆகியவற்றைத் தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகவில் (படம் 45 உம் 46 உம்) பார்க்கும்பொழுது இவ் வகையான அமிலங்களும் காரங்களும்கூட அடர்வு அதிகமாயிருந்தால் தாங்கல் வினை யுள்ளதாகச் செயல்படுகின்றன. ஏனெனில், இங்கும் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டின் பொருந்துகிற பாகம் படுக்கையாகத் தான் இருக்கின்றது. ஆயினும், மேலே விவரித்த இரு இடங்களிலும் தாங்கல் வினை செயல்பட்ட விதத்திற்கும், இங்குச் செயல்படும் விதத்திற்கும் வேறுபாடு உண்டு. அமிலத்தின் அடர்வு சற்று உயர்ந்திருக்கும்பொழுது, கரைசலில் சேர்த்து pH-ன் மதிப்பைக் கணிசமான அளவுக்கு மாற்றக்கூடிய அளவு சற்று அதிகமா யிருக்கும். சிறு அளவில் அமிலம், அல்லது காரம் சேர்த்தால் pH-ன் மதிப்பில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றமெதுவும் உண்டாக் காது.

எடுத்துக்காட்டாக, 0.01 மோல் HClஐ, 0.1 N HCl கரைசல் ஒரு லிட்டரில் சேர்த்தால், H^+ அயனி அடர்வு 0·11 ஆக உயரும்.

pH மதிப்பு, ஒன்றிலிருந்து 0·96 ஆகக் குறையும். அதாவது 0·04 அளவுதான் குறையும். இதேபோன்று 0·01 மோல் NaOHஐச் சேர்த்தால், H^+ அயனியின் அடர்வு 0·09 அளவுக்குக் குறையும். pH-ன் மதிப்பு 1·05 ஆக உயரும். மிக அதிகமான அடர்வுள்ள காரம் அல்லது அமிலத்துடன் சிறிதளவு காரத்தை அல்லது அமிலத்தைச் சேர்த்தால், pH-ன் மதிப்பு மிகச் சிறிதளவுதான் மாறும். மாறாக, மிக நீர்த்த நிலையிலுள்ள எளிதில் மின்பகு அமிலம், அல்லது காரம், அல்லது உப்புக் கரைசல், அல்லது சுத்தமான நீர் ஆகியவற்றிற்கு இத் தாங்கல் குணம் கிடையாது. எடுத்துக்காட்டாக, 10^{-4} M HCl ஐக் கொண்ட கரைசலுடன் 0·01 மோல் NaOH ஐச் சேர்த்தால், அமிலம் முழுவதும் நடுநிலையாக்கப்பட்டு, உபரியாக 0.0099 M சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு தங்கும். இக் கரைசலின் OH^- அயனி அடர்வு $[OH^-] = 9{\cdot}9 \times 10^{-3}$ அல்லது pOH = 2 மற்றும் pH = 12 என்றமுடிவு கிடைக்கிறது. ஆகவே, 0.01 மோல் NaOH ஐச் சேர்த்தால், pH-ன் மதிப்பு 4-ல் இருந்து 12 ஆக மாறுகிறது.

மேற்குறிப்பிட்ட கருத்துகளிலிருந்து, தரம் பார்க்கும் வினைகளுக்கு நிலைகாட்டிகளைத் தேர்ந்தெடுக்கும் முறையை வேறொரு வகையிலும் குறிப்பிடலாம். தரம் பார்க்கும் வினையில் ஈடுபட்டிருக்கும் கரைசல் தாங்கல் குணத்தை வெளிக்காட்டாத நேரத்தில் நிறமாற்றத்தைக் கொடுக்கும் நிலைகாட்டியைத் தேர்தெடுக்க வேண்டும்.

அப்படி இருந்தால்தான் நிறமாற்றம் திடீரென உண்டாகும்.

குறிப்பிட்ட பகுப்பாய்வில், pH-ன் மதிப்பைக் குறிப்பிட்ட அளவில் நிறுத்தி வைப்பதற்குப் பண்பறி அல்லது அளவறி ஆகிய இரு பகுப்பாய்வு முறைகளிலும் தாங்கல் கலவைகள் பரவலாகப் பயன்படுகின்றன. pH-ன்மதிப்பைச் செய்முறையில் காண்பதற்கும் இவை பயன்படுகின்றன (127 ஆவது பிரிவு).

67. தரம் பார்த்தலில், நிலைகாட்டியின் பிழை (Indicator error in Titration)

தரம் பார்க்கும் வினைகளில், தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகளுடன்கூட 62ஆவது பிரிவில் காட்டியபடி, நிலைகாட்டியின் பிழையைக் கணக்கிட்டும் நிலைகாட்டிகளைத் தேர்ந்தெடுக்கலாம். நிலைகாட்டியின் பிழை என்பது, குறிப்பிட்ட நிலைகாட்டியின் தரக்குறியளவிற்கும், சமானமான நிலையில் உள்ள pH-ன் மதிப்பிற்குமுள்ள வேறுபாடு ஆகும். இவ் வேறுபாட்டின் காரண

மாகக் கரைசல் சில வேளைகளில் அளவுக்கு மிகுதியாகவும் சில வேளைகளில் அளவுக்குக் குறைவாகவும் தரம் பார்க்கப்படுகிறது. இதன் காரணமாக, தரம் பார்த்து முடிந்த பிறகு, கரைசலில் சிறிது அமிலம் அல்லது காரம் உபரியாகக் காணப்படுகிறது. இப்படி உபரியாகவுள்ள அமிலம், எளிதில் மின்பகு அமிலமாக இருப்பின் முழுவதும் H^+ அயனியாகப் பிரிந்து நிற்பதால், இப் பிழைக்கு 'ஹைட்ரஜன் பிழை' அல்லது 'H^+ பிழை' எனப் பெயர். மாருக, அமிலம் எளிதில் மின்பகாப் பொருளாக இருந்தால், பிரிகை அடையாத HA மூலக்கூறுகளாக நிற்பதால், 'அமிலப் பிழை' அல்லது 'HA பிழை' என்பது கணிசமான அளவு இருக்கும். உபரியாக உள்ளது எளிதில் மின்பகு காரமாயிருப்பின், 'ஹைட்ராக்ஸில் பிழை அல்லது 'OH பிழை' உண்டாகும். அஃது எளிதில் மின்பகாப் பொருளானல், 'காரப் பிழை' அல்லது 'MeOH பிழை' கணிசமான அளவு இருக்கும். இந் நான்கு வகையான நிலைகாட்டிப் பிழைகளின் மதிப்புகளைக் கணக்கிடும் முறைகளை ஆராய்வோம்.

ஹைட்ரஜன் பிழை: நிலைகாட்டியின் தரக்குறி pT எனவும், தரம் பார்க்கும் எளிதில் மின்பகு அமிலத்தின் நார்மாலிட்டி N எனவும், அதன் பருமன் V_1 மி.லி. எனவும் தரம் பார்த்து முடிந்த பின் கரைசலின் மொத்தப் பருமன் V_2 மி.லி. எனவும் கொள்வோம்.

வழிவகை வருமாறு: ஒவ்வொரு மி.லி. N கரைசலிலும் $\frac{N}{1,000}$ கிராம் சமான எடை அமிலமுள்ளது. ஆகவே, வினையில் எடுத்துக்கொண்ட அமிலத்தின மொத்த அளவு $\frac{NV_1}{1,000}$ கிராம் சமான எடைகளாகும். இதிலுள்ள மொத்த H^+ அயனிகளின் அளவும் இதுவே. தரம் பார்க்கும் வினை முடிந்த பிறகு, எவ்வளவு H^+ அயனிகள் எஞ்சி நிற்கின்றன எனக் கணக்கிடுவோம். pH-ன் மதிப்பும் pT-ன் மதிப்பும் சமமாயிருக்கும்பொழுது தரம் பார்த்தல் நிறுத்தப்படவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, pH = 4 ஆக இருக்கும்பொழுது மீத்தைல் ஆரஞ்சும். pH = 9 ஆக இருக்கும்பொழுது ஃபினால்ப்த்தலீனும் பயன்படுகின்றன. pH என்பது, H^+ அயனியின் அடர்வைக் குறிப்பதால், இந் நிலைகளில் H^+ அயனியினடர்வுகளாவது $[H^+] = 10^{-4}$; $[H^+] = 10^{-9}$ கி. அயனி/லிட்டர். ஆகவே, பொதுவாக, எஞ்சியுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வு $[H^+] = 10^{-pT}$ கி. அயனி / லிட்டர் எனத் தெரிகிறது. தரம் பார்க்கும் வினை முடிந்த பிறகு, V_2 மி.லி.

கரைசலில் $\frac{10^{-pT} \times V_2}{1000}$ கி.அ. H^+ அயனிகள் உள்ளன. இந்த அளவுதான் ஹைட்ரஜன் பிழையைக் குறிக்கும். எடுத்துக் கொண்ட H^+ அயனி அளவுடன் சதவீதத்தில் குறிக்கவேண்டு மாயின், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\frac{NV_1}{1000} - 100\ \% = \frac{10^{pT} \times V_2}{1000} - x\ \%$$

ஆகவே H^+ பிழையினளவாவது,

$$x = \frac{10^{-pT} \times V_2}{NV_1} \times 100\ \% \qquad (1)$$

ஹைட்ராக்ஸில் பிழை: எளிதில் மின்பகு காரத்தின் பருமன் V_1 ஆகவும், நார்மாலிட்டி N ஆகவும் கொண்டு ஓர் எளிதில் மின்பகு அமிலத்துடன் தரம் பார்ப்பதாகக் கொள்வோம். வினை முடிந்தவுடன் கரைசலின் பருமன் V_2 எனக் கொள்வோம்.

முன்னால் விவரித்தபடியே பார்த்தால், தரம் பார்த்தலுக்குத் தேவைப்பட்ட மொத்த OH^- அயனிகளினளவு $\frac{NV_1}{1000}$ கி. அயனிகள் ஆகும். நிறங்காட்டியின் pT மதிப்பும் pH-ன் மதிப்பும் சமமாயிருக்கும்பொழுது, வினை நிறுத்தப்பட்டது. அதாவது, $pOH = 14 - pT$ ஆகும். ஆகவே, வினை முடிந்தவுடன் $[OH^-] = 10^{-(14-pT)}$ ஆகிறது. கரைசலில் V_2 அளவில் $\frac{10^{-(14-pT)} \times V_2}{1000}$ கி. OH^- அயனிகள் உள்ளன. இதுதான் OH^- பிழையாகும். இதைக் கீழ்க்கண்டபடியும் எழுதலாம்.

$$\frac{NV_1}{1000} - 100\ \%$$

$$\frac{10^{-(14-pT)} \times V_2}{1000} - x\ \%$$

ஆகவே, OH^- பிழையாவது,

$$x = \frac{10^{-(14-pT)} \times V_2}{NV_1} \times 100\ \% \qquad (2)$$

அமிலப்பிழை: தரம் பார்க்கும் வினை முடிந்தவுடன் எஞ்சி நிற்கும் பிரிகையடையாத எளிதில் மின்பகா அமில மூலக்கூறு களினால் உண்டாகும் பிழைதான். இது முதலில் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியைக் காண்போம்.

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K$$

இச் சமன்பாட்டை மாற்றி எழுதினல்,

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K}$$ என்று தெரிகிறது.

HA என்பது, எளிதில் மின்பகா அமிலமாகையால், [HA] என்பதன் மதிப்பு, கரைசலிலுள்ள மொத்த அமிலத்தின் அடர்வுக்குச் சமம் எனத் தெரிகிறது. மேலும் $[A^-]$ என்பதன் மதிப்பு உப்பின் அடர்வுக்குச் சமம். இருப்பினும் ஒவ்வாரு கிராம் மூலக்கூறு அளவு உப்பும் ஒவ்வொரு கிராம் மூலக்கூறு அளவு அமிலத்தை நடுநிலைப்படுத்திக் கிடைத்ததாகும். ஆகவே, [HA] : $[A^-]$ என்னும் விகிதம், எஞ்சி நிற்கும் அமிலத்திற்கும், நடுநிலையாக்கப்பட்ட அமிலத்துக்குமுள்ள விகிதமெனக் கொள்ளலாம். இதையே, அமிலப்பிழை எனவும் கொள்ளலாம். $[H^+] = 10^{-pT}$ எனவும், $K = 10^{-pK}$ எனவும் தெரியுமாதலால், மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\text{HA பிரை} = \frac{\text{எஞ்சிநிற்கும் அமிலம்}}{\text{நடுநிலையாக்கப்பட்ட அமிலம்}} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pT}}$$

முடிவாக,

$$\text{HA பிழை} = 10^{pK-pT} \qquad (3)$$

தரம் பார்க்கும் பொழுது, நிலைகாட்டிப் பிழை 0·1% அளவை விடக் கூடாமலிருக்க, அதாவது, எஞ்சிநிற்கும் அமிலத்தினளவு நடுநிலையாக்கப்பட்ட அமிலத்தில் 0·001 பங்குக்கு அதிகமாகாமலிருக்க, கீழ்க்கண்ட நிபந்தனை நிறைவேற்றப்பட வேண்டும்.

$$10^{pK-pT} \leq 10^{-3}$$

அல்லது,

$$pT \geqslant pK + 3$$

இதன் பொருள் என்ன வெனில், ஒரு தரம் பார்க்கும் வினையில், ஒரு நிலைகாட்டி அமிலப்பிழையைக் கொடுத்தால் இந் நிறங்காட்டியின் படிக்குறி pT-ன் மதிப்பு, அமிலத்தின் படிக்குறி pK-ன் மதிப்பைவிட 3 அலகுகளாகவது அதிகமாயிருந்தால் தான் அந் நிலைகாட்டி பயன்படுமெனப் பொருள்.

எடுத்துக்காட்டாக, அசட்டிக் அமிலத்தை (pK = 4·73) தரம் பார்க்கவேண்டுமானல், pT > 7·73 அளவு நிலைகாட்டிகளைத் தான் பயன்படுத்த வேண்டும். இதன் பொருள் யாதெனில், மீத்தைல் ஆரஞ்சு (pT = 4) மீத்தைல் ரெட் (pT = 5·5) மேலும்

லிட்மசும் (pT = 7) கூட இங்குப் பயன்படாது. மாறாக, OH^- பிழை அதிகமாயில்லாவிட்டால் ஃபினால்ப்த்தலீனைப் (pT = 9) பயன்படுத்தலாம்.

காரப்பிழை: முன்பு விவரித்தபடியே எடுத்துக் கொண்டு கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\frac{[Me^+][OH^-]}{[MeOH]} = K;\ \frac{[MeOH]}{[Me^+]} = \frac{[OH^-]}{K}$$

ஆனால்,

$$\frac{[MeOH]}{[Me^+]} = \frac{\text{நடுநிலையாக்கப்படாத காரம்}}{\text{நடுநிலையாக்கப்பட்ட காரம்}} = \text{MeOH பிழை}$$

மாறாக, வினை முடிவடைந்த பிறகு pH-ன் மதிப்பும் pT-ன் மதிப்பும் சமமாகையாலும், pOH = 14–pT ஆகையாலும்,

$$\text{MeOH பிழை} = \frac{10^{-14-pT}}{10^{-pK}} = 10^{pK+pT-14} \quad (4)$$

முன் பக்கத்தில் விவரித்தபடி, MeOH பிழையின் அளவு 10^{-3} அல்லது அதற்குக் குறைவாக இருப்பின், தரம் பார்த்தல் திட்பமாக அமையும். அதாவது, கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு உண்மையாயிருத்தல் வேண்டும்.

$$pK + pT - 14 \leqslant -3$$

அல்லது,

$$pT < 11 - pK$$

எடுத்துக்காட்டாக, NH_4OH ஐத் தரம் பார்க்கும்பொழுது, (pK = 4·75), = pT 6·25 உள்ள நிறங்காட்டிகளைத்தான் பயன்படுத்தவேண்டும். ஆகவே, ஃபினால்ப்த்தலீன் (pT = 9) அல்லது லிட்மஸ் (pT = 7) ஆகியவை பயன்படா. மாறாக, மீத்தைல் ரெட் (pT = 5·5), மீத்தைல் ஆரஞ்சு (pT = 4) ஆகியவை பொருத்தமானவையாகும். இங்கு H^+ அயனிப் பிழை அதிகப்படாமலிருக்கவேண்டும்.

இவ் வாய்பாடுகளைப் பயன்படுத்தி, நிலைகாட்டிகளைத் தேர்ந்தெடுக்கும் எடுத்துக்காட்டுகளில் சிலவற்றைப் பார்ப்போம்.

எடுத்துக்காட்டு-1: 0·1N HCl உடன் 0·1N NaOH ஐத் தரம் பார்க்கும்பொழுது மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தினால், நிலைகாட்டிப் பிழை எவ்வளவு?

வழிவகை: இங்கு எவ்வகையான பிழையை எடுத்துக் கொள்ள வேண்டுமென முதலில் காணவேண்டும். இங்கு மீத்தைல்

ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தும் பொழுது, சமானநிலை pH = 7 உம், நடுநிலை pH = 4 உம் உள்ளன. ஆகவே, தரம் பார்த்து முடியும் பொழுது, சிறிது HCl உபரியாக உள்ளது. அஃது எளிதில் மின்பகு அமிலமாகையால் H^+ அயனிப் பிழை உண்டாகும்.

இரு கரைசல்களும் சமஅளவு நார்மாலிட்டியைக் கொண்டவையாகையால், சமஅளவு பருமன் தேவைப்படும். அதாவது, தரம் பார்க்கும்பொழுது கரைசலின் பருமன் இரண்டு மடங்காகும். அதாவது, $V_2 = 2V_1$. முதல் சமன்பாட்டின்படி,

$$H^+ \text{ பிழை} = \frac{10^{-4} \times 2V_1}{10^{-1} \times V_1} \times 100 = -0{\cdot}2\,\%$$

இங்கு எதிர்க்குறி, HCl குறைவாகத் தரம் பார்க்கப்பட்டிருப்பதைக் குறிக்கும். 0·2% என்னும் அளவு சாதாரணமாக ஒத்துக் கொள்ளக்கூடிய அளவுக்குள் இருப்பதால், மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தலாமெனத் தெரிகிறது.

எடுத்துக்காட்டு-2 : மேற்கண்ட வினையை, ஃபினால்ப்த்தலினைக் கொண்டு செயல்படவிட்டால் என்ன முடிவு கிடைக்கும்?

வழிவகை : ஃபினால்ப்த்தலினைக் கொண்டு தரம் பார்த்தால், முடிவுப்புள்ளி pH = 9 என்னுமிடத்தில் கிடைப்பதால், வினை சற்று அதிகமாகத் தரம் பார்க்கப்பட்டுவிடுகிறது. காரம் எளிதில் மின்பகு பொருளாகையால் OH^- பிழையைக் கொடுக்கும். ஆகையால்,

$$OH^- \text{ பிழை} = +\frac{10^{-(14-9)} \times 2V_1}{10^{-1} \times V_1} \times 100 = +0{\cdot}02\%$$

ஃபினால்ப்த்தலீன் இவ் வினைக்குப் பயன்படுமெனத் தெரிகிறது.

எடுத்துக்காட்டு-3: 0.01 *N* HCl-ஐ, NaOH உடன் மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்க முடியுமா?

வழிவகை : முதல் எடுத்துக்காட்டில் கிடைத்த பிழை தான் இங்கும் கிடைக்கும். ஆகவே,

$$H^+ \text{ பிழை} = -\frac{10^{-4} \times 2V_1}{10^{-2} \times V_1} \times 100 = -2\%$$

இப் பிழை அதிகமாக உள்ளது. ஆகவே, மீத்தைல் ஆரஞ்சை இங்குப் பயன்படுத்தக்கூடாது. ஆயினும், ஃபினால்ப்த்தலினைக்

கொண்டு தரம் பார்த்தால், OH^- பிழை + 0.2% ஆகையால், இந் நிலைகாட்டிதான் பயன்படும்.

எடுத்துக்காட்டு-4 : 0·1 N அசுட்டிக் அமிலத்தை 0·1 N NaOH உடன், மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கும் வினையில், தரம் பார்க்கும் பிழையைக் கணக்கிடவும்,

வழிவகை : பிழை எவ்வகையைச் சேர்ந்தது எனப் பார்ப்பதற்கு, சமான நிலையில் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடவும்.[1]

$$pH = 7 + \frac{4{\cdot}73}{2} + \tfrac{1}{2}\log 0{\cdot}05 = 8{\cdot}72$$

மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கும் பொழுது, முடிவு pH = 4 என்னும் நிலையில் கிடைப்பதால், தரம் பார்க்கும் வினைமுடியும்பொழுது கரைசலில் CH_3COOH உபரியாக உள்ளது எனத் தெரிகிறது. இஃது எளிதில் மின்பகா அமிலமாகையால், அது HA பிழையைக் கொடுக்கும். ஆகவே, கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\text{HA பிழை } 10^{pK-pT} = 10^{4{\cdot}73-4} = 10^{0{\cdot}73}$$

இங்கு, log HA பிழை = 0·73 ஆகையால், HA பிழை = 5·4 ஆகிறது. அதாவது, நடுநிலையாக்கப்படாத அமிலத்திற்கும் நடுநிலையாக்கப்பட்ட அமில அளவுக்குமுள்ள விகிதம் 5·4 : 1 எனத் தெரிகிறது. வேறு வகையாகச் சொன்னால், முதலில் எடுத்துக் கொண்ட ஒவ்வொரு 6·4 பாகங்களுள் 5·4 பாகங்கள் நடுநிலையடையாமல் நிற்பது தெரிகிறது. இதிலிருந்து HA -ன் பிழையை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

$$6{\cdot}4 - 100\%$$
$$5{\cdot}4 - x\%$$

$$x = \text{HA பிழை} = -\frac{5{\cdot}4 \times 100}{6{\cdot}4} \approx -84\%$$

மீத்தைல் ஆரஞ்சு உள்ளபொழுது, அசட்டிக் அமிலத்தைத் தரம் பார்க்க முடியாது என உறுதியாகிறது.

$pT < pK + 3$ என்னும் வாய்பாட்டின் உதவி கொண்டு இதே முடிவைக் கணக்கீடு செய்யாமலேயே கண்டோம் என்பது குறிப்பிடத்தக்கதாகும்.

1 இந்தக் கணக்கில் கரைசலின் பருமன் இரட்டிப்படைவதைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்கிறோம். ஆகவே, $C_{உப்பு}$ = 0·05 N எனக் கொள்ள வேண்டும். அசட்டிக் அமிலத்தின் pK மதிப்பு 4·73 என நினைவிலிருத்தவேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டு - 5 : மேற்குறித்த அதே கணக்கில் CH_3COOH ஐ, ஃபினால்ப்த்தலீனைக் கொண்டு தரம் பார்க்க முடியுமா என்பதைத் தீர்க்கவும்.

வழிவகை : சமான நிலைப்புள்ளியில் pH-ன் மதிப்பு 8·72 ஆகையாலும், ஃபினால்ப்தலீனுக்கு pT மதிப்பு 9·0 ஆகையாலும் இந் நிறங்காட்டி உடன் இருக்கையில் CH_3COOH சற்று அதிகமாகத் தரம் பார்க்கப்படுகிறது எனத் தெரிகிறது. தரம் பார்த்தலில் எளிதில் மின்பகு காரம் பயன்படுத்தப்படுவதால், OH^- பிழையை எதிர்பார்க்க வேண்டும்.

$$OH^- \text{ பிழை} = +\frac{10^{14-9}\times 2V_1}{10^{-1}\times V_1}\times 100 = +0{\cdot}02\%$$

ஆகவே, HCl ஐப் போலவே இங்கும் இந் நிலைகாட்டி பயன்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு-6 : 0.1 N NH_4OH ஐயும் 0·1N HCl ஐயும் (a) ஃபினால்ப்த்தலீன், (b) மீத்தைல் ஆரஞ்சு ஆகிய நிறங்காட்டிகள் உடனிருக்கும்பொழுது தரம் பார்த்தல் பிழை எவ்வளவு எனக் கணக்கிடவும்.

(a) வழிவகை : சமான நிறையில் pH மதிப்பு வருமாறு :

$$pH = 7 - \frac{4{\cdot}75}{2} - \tfrac{1}{2}\log 0{\cdot}05 = 5{\cdot}28$$

ஃபினால்ப்த்தலீனுடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது முடிவு pH = 9-ல் கிடைக்கும். தரம் பார்த்து முடிந்தவுடன் கரைசலில் சிறிது NH_4OH உபரியாக உள்ளது எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, MeOH பிழையை இங்கு எதிர்பார்க்கவேண்டும்.

$$\text{MeOH பிழை} = 10^{4{\cdot}75+9-14} = 10^{-0{\cdot}25}$$

ஆகவே, log (MeOH) பிழை = — 0·25 = $\bar{1}$·75;

MeOH பிழை = 0·56 ஆகும்.

ஆகவே, ஒவ்வொரு 1·56 பாகம் NH_4OHஐ முதலில் எடுத்துக்கொண்டால், 0·56 பாகம் நடுநிலையாகாமல் தங்கிவிடும். சமவிகிதப்படி பார்த்தால்,

$$1{\cdot}56 - 100\,\%$$
$$0{\cdot}56 - x\,\%$$

$$x = \text{MeOH பிழை} = -\frac{0{\cdot}56\times 100}{1{\cdot}56}\approx -36\,\%$$

இந் நிலைகாட்டி பயன்படாது எனத் தெரிகிறது. இதே முடிவை, $pT \lessdot 11 - pK$ என்னும் வாய்ப்பாட்டைப் பயன்படுத்தி முன்னால் அடைந்தோம் என்பதை அறியவும். (b) மீத்தைல் ஆரஞ்சு உடன் இருக்க, NH_4OH ஐத் தரம் பார்க்கும் பொழுது முடிவுப்புள்ளி pH = 4-ல் உள்ளது. pH — 5·28-ல் அன்று. ஆகவே, இங்கு H^+ பிழையை எதிர்பார்க்கலாம்.

$$H^+ \text{ பிழை} = + \frac{10^{-4} \times 2V_1}{10^{-1} \times V_1} \times 100 = +0{\cdot}2\,\%$$

ஆகவே, இந் நிலைகாட்டி பயன்படும்.

தரம் பார்க்கும் வினைகளில் நிலைகாட்டிப் பிழையைக் கணக்கெடுத்துக் குறிப்பிட்ட நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தலாமா, கூடாதா எனப் பார்த்தோம். எந்த நிலைகாட்டியும் பொருந்தாத போது, சமான நிலையின் pH மதிப்புக்குக் கூடியவரை சமமான pT மதிப்புள்ள நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுக்கவும். பிறகு நிலைகாட்டிப் பிழையைக் கணக்கிடவும்.

68. ஈர்உப்பு, பல உப்பு மூலத்திறனுடைய அமிலங்களைத் தரம் பார்த்தல் (Titration of Dibasic and Polybasic Acids)

ஈர்உப்பு, பலஉப்பு முத்திறனுடைய அமிலங்கள் படிப்படியாக பிரிகையடைவதைப் போலவே, அவை நடுநிலையாக்கப்படலும் படிப்படியாக நடக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஆர்த்தோ பாஸ்பாரிக் அமிலத்தைச் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கொண்டு நடுநிலையாக்கும் பொழுது கீழ்க்கண்ட வினைகள் செயல்படுகின்றன.

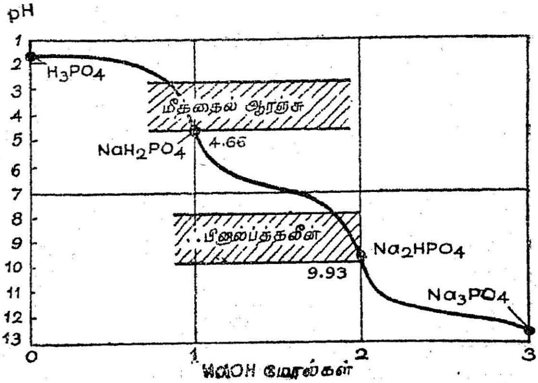
$$H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$
$$NaH_2PO_4 + NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$
$$Na_2HPO_4 + NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + H_2O$$

ஆகவே, 51ஆவது படத்தில் காட்டிய, H_3PO_4-ன் தரம் பார்க்கும் வரைகோடு ஒன்றல்ல, மூன்று சமான நிலைகளையுடையதாயுள்ளது.[1]

முதலாவது நிலை, ஓர் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்ட அமில உப்பு NaH_2PO_4 ஐயும்; இரண்டாவது நிலை ஈர் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்ட அமில உப்பு Na_2HPO_4 ஐயும், மூன்றாவது நிலை மூன்றிடப் பெயர்ச்சி செய்யப்பட்ட உப்பையும் Na_3PO_4

1 51வது படத்தில் கிடை அச்சு ஒரு மோல் H_3PO_4 உடன் சேர்க்கப்பட்ட NaOH இனமோல் அளவைக் குறிக்கும.

குறிக்கின்றன. ஒரு H_3PO_4 மோலுக்கு, ஒரு NaOH மோல் சேர்த்தவுடன் முதல் சமானநிலையும், இரண்டு NaOH மோல் சேர்த்தவுடன் இரண்டாவது சமானநிலையும், மூன்று மோல்



படம் 51. 0.1 *M* H_3PO_4 உடன் 0.1 *N* NaOH ஐத் தரம் பார்க்கும் வளைகோடு

NaOH சேர்த்தவுடன் மூன்றாவது நிலையும் கிடைக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, 30 மி.லி. 0·1 *M* H_3PO_4 கரைசலைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது, முதல் சமானநிலை 10மி.லி. சேர்த்த பிறகும் இரண்டாவது 20 மி.லி. சேர்த்த பிறகும், மூன்றாவது 30 மி,லி. 0·1 *N* NaOH சேர்த்த பிறகும் கிடைக்கின்றன. சமன்பாட்டிலிருந்து முதலாவது சமான நிலையைக் கீழ்க்கண்டபடி அடையலாம்.

$$pH_1 = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (1)$$

முதலாவது, சமான நிலையில் உண்டான அமில உப்பு Na_2HPO_4 பிரிகையடைந்து $H_2PO_4^-$ அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. இவை கீழ்க்கண்டபடி பிரிகையடைகின்றன.

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--}$$

இங்கு H^+ அயனி அடர்வும், HPO_4^{--} அயனி அடர்வும் சமமாயிருப்பதில்லை. ஏனெனில், சிறு அளவு H^+ அயனிகள் $H_2PO_4^-$ அயனிகளுடன் சேர்ந்து பிரிகையடையாத H_3PO_4 மூலக்கூறுகளாக மாறிவிடுகின்றன. இப்படி மாறிய H^+ அயனிகளும், கரைசலில் உள்ள H_3PO_4 மூலக்கூறுகளின் தொகைகளும் சமமாகும். ஆகவே, கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$[H^+] + [H_3PO_4] = [HPO_4^{--}] \quad (2)$$

மேலும் K_1, K_2 ஆகியவற்றிற்கும் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$\frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4^-]} = K_1 \tag{3}$$

$$\frac{[H^+]\,HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2 \tag{4}$$

3ஆவது, 4ஆவது, சமன்பாடுகளிலிருந்து, $[HPO_4^{--}]$ மற்றும் $[H_3PO_4]$ ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைக்கண்டு, 2ஆவது சமன் பாட்டில் புகுத்தினால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$[H^+] + \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{K_1} = \frac{K_2\,[H_2PO_4^-]}{[H^+]}$$

அல்லது,

$$K_1[H^+]^2 + [H_2PO_4^-]\,[H^+]^2 = K_1K_2\,[H_2PO_4^-]$$

ஆகவே,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2\,[H_2PO_4^-]}{K_1 + [H_2PO_4^-]}}$$

NaH_2PO_4 ஓர் எளிதில் மின்பகு பொருளாகையாலும், ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் ஒவ்வொரு $H_2PO_4^-$ அயனியைக் கொடுப்ப தாலும், இரண்டாவது, மூன்றாவது நிலை நீராற் பகுத்தலை விட்டு விட்டுக் கீழ்க்கண்டபடி எடுத்துக்கொள்ளலாம்.

$$[H_2PO_4^-] \approx C_{\text{உப்பு}}$$

ஆகவே,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2\,C_{\text{உப்பு}}}{K_1\,C_{\text{உப்பு}}}} \tag{5}$$

K_1-ன் மதிப்பு $C_{\text{உப்பு}}$-ன் மதிப்பைவிட மிகச் சிறியதாயிருந் தால் (சாதாரணமாக அப்படித்தான் இருக்கும்), வர்க்கமூலக் குறியிலுள்ள தொடரின் பகுதியிலுள்ள K_1 ஐப் புறக்கணித்து விடலாம். அப்படியானால்,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2K_1\,C_{\text{உப்பு}}}{C_{\text{உப்பு}}}} = \sqrt{K_1K_2}$$ என்றாகிறது.

மடக்கை எடுத்துக் குறியை மாற்றினால்,

$$-\log[H^+] = -\tfrac{1}{2}\log K_1 - \tfrac{1}{2}\log K_2$$

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \tag{6}$$

ஆகவே, அமில உப்புக் கரைசலின் pH மதிப்பு அதற்குப் பொருத்தமான அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலிகளின்படி குறிகளின்

கூட்டுச் சராசரி ஆகும். மேலும், Na_2HPO_4 கரைசலின் pH மதிப்புக் கீழ்க்கண்டபடி கிடைக்கிறது.

$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} \qquad (7)$$

இவ் வகையான கணக்கீடுகளில், pH மதிப்புகளைக் கணக்கிடும் பொழுது, கீழ்க்கண்டவற்றைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். (a) HPO_4^{--} அயனிகள் பிரிகையடைதல். (b) இவை H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து, $H_2PO_4^-$ அயனிகளுண்டாதல்; இவ் வினைகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளால் காட்டலாம்.

$$\frac{[H^+][PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]} = K_3 \text{ மற்றும், } \frac{[H^+][HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^{--}]} = K_2$$

ஃபாஸ்பாரிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலிகளின் மதிப்பும் அவற்றின் p*K* மதிப்புகளும் வருமாறு:—

$$K_1 = 7{\cdot}51 \times 10^{-3}\ ;\ pK_1 = -\log 7{\cdot}51 \times 10^{-3} = 2{\cdot}12$$
$$K_2 = 6{\cdot}23 \times 10^{-8}\ ;\ pK_2 = -\log 6{\cdot}23 \times 10^{-8} = 7{\cdot}21$$
$$K_3 = 2{\cdot}2 \times 10^{-13}\ ;\ pK_3 = -\log 2{\cdot}2 \times 10^{-13} = 12{\cdot}67$$

ஆகவே, முதல் சமான நிலையில்,

$$pH_I = \frac{2{\cdot}12 + 7{\cdot}21}{2} = 4{\cdot}66 \text{ ஆகும்}$$

இரண்டாவது சமான நிலையில்,

$$pH_{II} = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7{\cdot}21 + 12{\cdot}67}{2} = 9{\cdot}94$$

மூன்றாவது சமான நிலையில் pH-ன் மதிப்பை எளிதில் மின்பகா அமிலங்களும், எளிதில் மின்பகு காரங்களும் சேர்ந்த உப்புகளின் pH ஐக் கணக்கிடப் பயன்படும் வாய்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

$$pH_{III} = 7 + \tfrac{1}{2}\,pK + \tfrac{1}{2}\log C_{\text{உப்பு}}$$

இவ் வாய்பாடு ஓர் உப்புமூலத்தைக் கொண்ட அமிலங்களுக்காக உருவாக்கப்பட்டதாயினும் (63ஆவது பிரிவு), நடைமுறையில் தேவையான துல்லியத்துடன் இங்குப் பயடுபடுத்தலாம். Na_3PO_4-ன் நீராற் பகுத்தல் முதல் நிலைக்கு மட்டும் பொருந்துவதாகக் கொண்டால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

$$PO_4^{---} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{--} + OH^-$$

அடுத்துள்ள நிலைகளில் நீராற் பகுத்தல் மிகக் குறைவாக நடப்பதால் அவற்றைப் புறக்கணிக்கலாம்.

இதை எடுத்துக்கொண்டு, Na_3PO_4-ன் முதல்நிலை நீராற் பகுபடுதல் K_3 மதிப்பைப் பொறுத்திருப்பதால், கீழ்க்கண்ட முடிவை எழுதலாம்·

$$pH \approx 7 + \frac{12{\cdot}67}{2} + \tfrac{1}{2}\log 0{\cdot}1 \approx 12{\cdot}8$$

ஆகவே, முதலாவது சமானநிலை ($pH = 4{\cdot}6$) மீத்தைல் ஆரஞ்சின் ($pH = 3{\cdot}1 - 4{\cdot}4$) எல்லைக்குச் சமீபத்தில் உள்ளது. இரண்டாவது, ($pH = 9{\cdot}93$), ஃபினுல்ப்த்தலீனின் எல்லை ($pH = 8{\cdot}0 = 10{\cdot}0$)-க்குட்பட்டிருக்கிறது.

இருப்பினும், தரம் பார்க்கும் வினைகளுக்குப் பொருத்தமான நிலைகாட்டிகள், சமான நிலையின் நிலையை மட்டுமல்லாமல், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் pH மதிப்புத் திடீரென மாற்றமடைவதையும் பொறுத்திருக்கின்றன. இல்லையெனில், நிறமாற்றம் திடீரென உண்டாகாது.

இப் பிரச்சினையை ஆராய்ந்து பார்க்கும்பொழுது, ஈர் உப்பு, பல உப்பு மூலங்களைக் கொண்ட அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகளின் விகிதத்தின் மதிப்பு மிகஉயர்ந்து (10^4) இருந்தால்தான், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் திடீர்த் திருப்பம் காணப்படுகிறது. இப்படித் திடீர்த் திருப்பம் இருந்தால்தான் துல்லியமாகத் தரம் பார்க்க் முடியும். இங்கு இவ்விகிதத்தின் மதிப்பு முதல் சமான நிலையில்,

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7{\cdot}51 \times 10^{-3}}{6{\cdot}23 \times 10^{-8}} \approx 1{\cdot}2 \times 10^{-5}$$

இரண்டாவது சமான நிலையில்,

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6{\cdot}23 \times 10^{-8}}{2{\cdot}2 \times 10^{-13}} \approx 3 \times 10^{5}$$

ஆகவே, இரு சமானநிலைகளிலும், pH மதிப்புத் திடீரென மாறி, H_3PO_4 ஐத் துல்லியமாகத் தரம் பார்க்க முடியுமெனத் தெரிகிறது.

மேற்கூறியவற்றைக் கொண்டு பார்க்கும்பொழுது மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தி H_3PO_4 ஐ ஓர் உப்பு மூலஅமிலமாகத் தரம் பார்க்கலாமெனத் தெரிகிறது. அதாவது,

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

இங்கு, H_3PO_4-ன் கிராம் சமான எடையாவது, ஒரு கிராம் மூலக்கூறுகும்.

இதற்கு எதிராக, ஃபினஃல்ப்த்தலீனைப் பயன்படுத்தினுல் (அல்லது இதை விடச் சரியானது தைமால்த்தாலீன்) H_3PO_4 ஐக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி தரம் பார்க்கலாம்.

$$H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

அதாவது, ஈர்உப்பு மூல அமிலமாகச் செயல்படுகிறது. இங்கு அமிலத்தின் சமான எடை மூலக்கூறெடையில் பாதியாகும். ஆர்த்தோ ஃபாஸ்பாரிக் அமிலத்தை ஒரு மூவுப்பு மூலஅமில மாகத் தரம் பார்த்தால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கும்.

$$H_3PO_4 + 3NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

இத் தரம் பார்த்தல் வினை எந்த நிலைகாட்டியைக் கொண்டும் நிகழாது. ஏனெனில், இவ் வினைக்குப் பொருத்தமான ஃபாஸ் பாரிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு ($K_3 = 2{\cdot}2 \times 10^{-18}$) மிகக் குறைவாகும். $K = 10^{-9}$ என்ற நிலையிலும் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் திடீர்த் திருப்பம் கிடையாது என முன்பே பார்த்தோம் (63ஆவது பிரிவு). இருப்பினும் இவ் வகை யான தரம் பார்க்கும் வினைகளைச் சுற்றி வளைத்து வரும் முறை யால் நிகழ்த்தலாம். H_3PO_4 உடன் $CaCl_2$ ஐச் சேர்த்துச் சமான மான அளவு HCl ஐ உண்டாக்கித் தரம் பார்க்கலாம்.

$$2H_3PO_4 + 3CaCl_2 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl$$
$$6HCl + 6NaOH \longrightarrow 6NaCl + 6H_2O.$$

இச் சமன்பாடுகளின்படி, H_3PO_4 உம் $CaCl_2$ உம் சேர்ந்து, சமானமான அளவு $Ca_3\ (PO4)_2$ உம் HCl உம் கொடுக்கின்றன. இந்த HClஐ, NaOH உடன் தரம் பார்க்கலாம். இங்கு H_3PO_4-ன் சமானஎடை, கிராம் மூலக்கூறெடையில் $\frac{1}{3}$ பாகமாகும்.

இப்பொழுது கார்பானிக் அமிலத்தைத் தரம் பார்ப்போம். கீழ்க்கண்டபடி அது நடுநிலையாக்கப்படுகிறது.

$$H_2CO_3 + NaOH \longrightarrow NaHCO_3 + H_2O$$
$$NaHCO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

ஆகவே, தரம் பார்க்கும் வரைகோடு (படம் 52) இரண்டு சமான நிலையுடையதாக உள்ளது[1]. ஒன்று $NaHCO_3$ உண்டா

1 52ஆவது படத்தில், கிடை அச்சு, ஒரு மோல் H_2CO_3 உடன் சேர்க்கப் பட்ட NaOH-ன் மோல் அளவைக் குறிக்கும்.

வதையும், மற்ருென்று Na_2CO_3 உண்டாவதையும் குறிக்கின்றன.

கார்பானிக் அமிலத்திற்கு,

$$K_1 = 4.31 \times 10^{-7};\ pK_1 = -\log 4{\cdot}31 \times 10^{-7} = 6{\cdot}37$$
$$K_2 = 5{\cdot}61 \times 10^{-11}\ pK_2 = -\log 5{\cdot}61 \times 10^{-11} = 10{\cdot}25$$

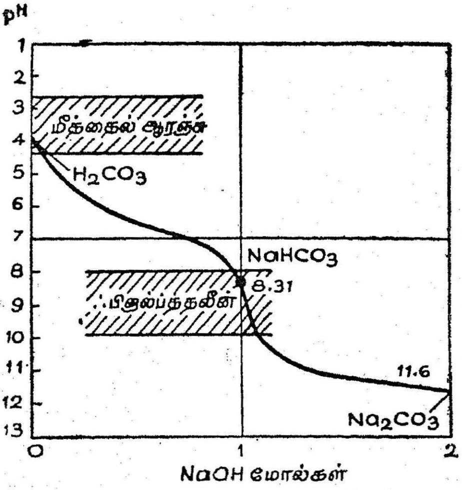
இரண்டு சமான நிலைகளிலும், pH மதிப்புகளாவன,

$$pH_1 = \frac{PK_1 + pK_2}{2} = \frac{6{\cdot}37 + 10{\cdot}25}{2} = 8{\cdot}31$$

மேலும்,

$$pH_{II} = 7 + \tfrac{1}{2}\,pK_2 + \tfrac{1}{2}\log C_{உப்பு} = 7 + \frac{10{\cdot}25}{2} + \tfrac{1}{2}\log 0{\cdot}1 \approx 11{\cdot}6$$

முதல் சமானநிலை, ஃபினுல்ப்தலீன் எல்லைக்குட்பட்டிருப்பதாலும், அதனுடன் சேர்த்து, ஓர் உப்பு மூலஅமிலமாக அதைத் தரம் பார்க்கலாம். இருப்பினும் இங்கு pH மாற்றம் திடீரென நிகழ்வதில்லை. ஏனெனில் K_1; K_2-ன் மதிப்பு 10^4 ஐ விடச் சற்றுக் குறைவாகும் (உண்மையில் $0{\cdot}8 \times 10^4$) ஆகவே, தரம் பார்த்தலின் துல்லியம் சற்றுக் குறையும்.



படம் 52 H_2CO_3 கரைசலுடன் NaOH கரைசலைத் தரம்பார்க்கும் வளைகோடு

கார்பானிக் அமிலத்தை ஈர் உப்பு மூலஅமிலமாகத் தரம் பார்ப்பது மிகக்கடினம். ஏனெனில், K_2-ன் மதிப்பு மிகக் குறைவாயிருத்தலால், pH வரைகோட்டில் மாற்றமெதுவும் தெரியாது.[1]

மேலே பார்த்த வினைக்கு எதிர்மாறுன அதாவது, Na_2CO_3ஐ, HCl உடன் தரம் பார்க்கும் வினை மிக முக்கியமானது ஆகும். கீழ்க்கண்ட வினைகள் நிகழ்கின்றன.

1 இவ் வகையான தரம் பார்க்கும் வினைகளைச் சுற்றுவழி முறைகளால்தான் செயல்படுத்த முடியும்.

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$
$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow H_2CO_3 + NaCl$$

இச் சமன்பாடுகளின்படி, Na_2CO_3 முதலில் $NaHCO_3$ ஆக மாறுகிறது. கரைசலின் pH அளவு 11·6-லிருந்து 8 31 ஆக மாறுகிறது. தரம் பார்த்தலுக்கு முன்பாக, கரைசலுடன் ஃபினுல்ப்த்தலீனைச் சேர்த்தால், பிரகாசமான சிவப்புநிறம் உண்டாகும். $NaHCO_3$ உண்டாவதற்குச் சரியான சமான நிலையில், (pH ≈ 8) கரைசல் நிறமற்றதாகி விடுகிறது. இருப்பினும், இப்பொழுது மீத்தைல் ஆரஞ்சைச் சேர்த்தால், நிறம் மஞ்சளாக மாறுகிறது. மேலும் HClஐச் சேர்த்துக் கொண்டு போக மஞ்சள் நிறம் மாருமல், கரைசலிலுள்ள $NaHCO_3$ முழுவதும் H_2CO_3 ஆக மாறிய பிறகு, அதாவது கரைசலின் pH = 4 என்ற நிலையில் நிறமாற்றம் உண்டாகிறது. இந் நிலை காட்டியின் தரம் பார்க்கும் படிக்குறியின் அளவும் இதுதான்.

முதலிலிருந்து மீத்தைல் ஆரஞ்சைச் சேர்த்து Na_2CO_3ஐத், தரம் பார்த்தால், ஒவ்வொரு மோல் Na_2CO_3 உம் இரண்டு மோல் HCl உடன் கூடும். இதைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow H_2CO_3 + 2NaCl$$

ஃபினுல்ப்த்தலீன் உடனிருக்கும்பொழுது தரம் பார்த்தலுக்குத் தேவையான அமிலத்தின் அளவு இதில் பாதிதான். அதாவது ஒரு மோல் ஆகும்.

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

ஆகவே, ஃபினுல்ப்த்தலீன் உடன் இருக்கும் பொழுது ஒரு பாதியும், மீத்தைல் ஆரஞ்சுடன் இருக்கும்பொழுது முழுவதுமாக Na_2CO_3, தரம் பார்க்கப்படுகிறது எனலாம். மீத்தைல் ஆரஞ்சையும், ஃபினுல்ப்த்தலீனையும் பயன்படுத்தித் தரம் பார்த்த முடிவுகளின் வேறுபாட்டைக் கொண்டு, கரைசலிலுள்ள வங்காரத்தையும், கார உலோக கார்பொனேட்டையும் தனித் தனியே அவற்றின் அளவுகளைக் கணக்கிடலாம் (72 ஆவது பிரிவைப் பார்க்கவும்).

கார அளவுக் கரைசலைத் தயாரிக்கும்பொழுதும் இவ்வுண்மையை மனத்திலிருத்த வேண்டும். காரங்கள், வாயுமண்டலத்திலிருந்து CO_2 வாயுவை உறிஞ்சி, கார்பொனேட்டுகளாக மாறுகின்றன என்று நமக்குத் தெரியும். இதை நீக்காமல், எளிதில் மின்பகு அமிலத்துடன் தரம் பார்த்தால், மீத்தைல்

ஆரஞ்சு, ஃபினால்ப்தலீன் ஆகிய இரு நிலைகாட்டிகளும் இரு முடிவுகளைக் கொடுக்கும். ஆகவே, காரக்கரைசல்களைக் கார்பனேட்டு மாசு இல்லாமல் தயார் செய்யவேண்டும். இதற்கு மிக எளிய முறையாவது, சிறுஅளவு $BaCl_2$ ஐக் கரைசலுடன் சேர்ப்பதாகும். CO_3^{--} அயனிகள் அனேகமாக முழுவதும், Ba^{++} அயனிகளுடன் கூடி $BaCO_3$ ஆக வீழ்படிவாகிவிடும்.

$$CO_3^{--} + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3 \downarrow$$

இங்குக் காட்டப்படாத வேறு முறைகளையும் கையாளலாம்.

69. உப்புக் கரைசல்களைத் தரம் பார்த்தல் (Titration of Salt Solutions)

நடுநிலையாக்கல் முறையைப் பயன்படுத்தி, அமிலம் காரம் ஆகியவற்றைத் தரம் பார்ப்பதோடுகூட, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ போன்ற உப்புகளையும் தரம் பார்க்கலாம். ஃபினால்ப்தலீன் உடன் இருக்கும்பொழுது, NaOHஐப் பயன்படுத்தி, NaH_2PO_4ஐ, Na_2HPO_4 வரும்வரை தரம் பார்க்கலாம். இதே போன்று மீத்தைல் ஆரஞ்சுடன் இருக்கும்பொழுது HCl ஐப் பயன்படுத்தி, Na_2HPO_4 ஐ, NaH_2PO_4 வரும்வரை தரம் பார்க்கலாம். இருப்பினும், நீராற் பிரித்தல் காரணமாக, அமிலமாகவோ காரமாகவோ மாறிய உப்புக் கரைசல்களை இவ்வாறு தரம் பார்க்க முடியாது. இதைப் புரிந்துகொள்வதற்கு, உப்புக் கரைசல்களைத் தரம் பார்க்கும் பொது விதிமுறைகளை ஆராய்வோம்.

எளிதில் மின்பகா அமிலமும், எளிதில் மின்பகு காரமும் சேர்ந்து கிடைத்த உப்புக் கரைசலை (NaA), எளிதில் மின்பகு அமிலத்துடன் தரம் பார்த்தால், எளிதில் மின்பகா காரத்துடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது உண்டாவதைப் போலவே இங்கும் கரைசலின் pH-ல் மாற்றமேற்பட வேண்டுமென்பது தெரிகிறது. இதைக் காண்பதற்கு, தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டைக் கணக்கிட்டு வரைந்து ஆராய்வோம். இத் தரம் பார்த்தல் வினையின் தொடக்கத்தில், கரைசலில் NaA என்னும் உப்பு உள்ளது. இதன் pH மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் அறியலாம்.

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}\,pK_{HA} + \tfrac{1}{2}\log C_{NaA}$$ (62ஆவது பிரிவு)

இத் தரம் பார்க்கும் வினையின் இடைநிலையில், கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி, தனித்த எளிதில் மின்பகா அமிலம் HA உண்டாகிறது.

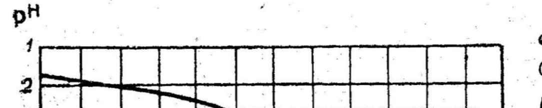
$$NaA + HCl \longrightarrow HA + NaCl$$

அத்துடன்கூட, கரைசலில், வினைபுரியாத உப்பும் (NaA) உளது. இவ்வகையான கலவைப் பொருளின் pH மதிப்பை 62ஆவது பிரிவில் காட்டியபடி கணக்கிடலாம்.

$$pH = \tfrac{1}{2}\,pK_{HA} - \tfrac{1}{2}\log C_{HA}$$

முடிவாக, தரம் பார்க்கும் அமிலம் உபரியானவுடன் கரைசலின் pH மதிப்பை, மொத்த HCl அடர்வில் இருந்து கணக்கிடலாம்[1].

பதினான்காவது பட்டியலில், NaA போன்ற உப்பைத் தரம் பார்க்கையில் கிடைத்த வரைகோட்டைப்பற்றிய விவரங்கள் அடங்கியுள்ளன. இங்கு $KHA = 10^{-9}$, அதாவது $pK_{HA} = 9$. இந்த வரைபடம் 53ஆவது படத்தில் காட்டப்பட்டிருக்கிறது.



படம் 53. HA என்ற எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் உப்பான NaA உடன் 0.1 N HCl ஐ தரம் பார்த்தல் ($KHA = 10^{-9}$

இந்த வரைகோட்டைப் பார்க்கும் பொழுது, எளிதில் மின்பகா காரமும் எளிதில் மின்பகு அமிலமும் சேர்ந்த தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டை ஒத்திருப்பது தெரிகிறது. (a) எளிதில் மின்பகா காரத்தைத் தரம் பார்க்கும் பொழுது கிடைப்பதைப் போன்று, சமான நிலை, அமில எல்லையில் இருக்கிறது (pH = 5·0). (b) சமானநிலையின் சமீபத்தில் pH, திடீரென மாறுகிறது (pH = 6-ல் இருந்து pH = 4 மாறுகிறது). ஆகையால், தரம் பார்த்தல் துல்லியமாக நடக்கும். (c) ஆகவே, இவ்வுப்பை (எளிதில் மின்பகா காரத்தைப் போன்று) மீத்தைல்

1 கரைசலின் தனித்துள்ள HA அமிலம், மிகச்சிறிய அளவில் பிரிகையடைவதாலும், உடனுள்ள HCl அமிலம இச் சிறு அளவு பிரிகையையும் எதிர்த்துச் செயல்படுவதாலும், இவ்வெளிதில் மின்பகா அமிலத்தால் கரைசலின் pH மதிப்பு அதிகம் பாதிக்கபபடுவதில்லையாதலால் அது நிராகரிக்கப்படுகிறது.

ஆரஞ்சு அல்லது மீத்தைல் ரெட் உடனிருக்க, தரம் பார்க்கலாம். ஃபினால்ப்த்தலீன் பயன்படாது.

அட்டவணை 14.

100 மி.லி 1 0 NaA உப்புக் கரைசலுடன் (HA, என்ற எளிதில் மின்பகா அமிலத்தின் உப்பு (pK 9 0·1 N CaIஐ தரம் பார்க்கையில் pH மாற்றம் (அல்லது எதிர்மாறுக)[1]

சேர்த்த HCl மி.லி.	உபரி மி.லி.		$\frac{C_{HA}}{C_{NaA}}$	கணக்கிடல்	pH	pK = 5 உடைய எளிதில் மின்பாகாக் காரத்துடன் தரம் பார்க்கையில் pH மதிப்பு
	NaA	HCl				
0	100	—	—	$pH = 7 + \frac{9}{2} + 1/2 \log 0{\cdot}1$	11·0	11·0
50	50	—	$\frac{50}{50}$	$pH = 9 - \log 54 + \log 50$	9·0	9·0
90	10	—	$\frac{90}{10}$	$pH = 9 - \log 90 + \log 10$	8·05	8·05
99	1	—	$\frac{99}{1}$	$pH = 9 - \log 99 + \log 1$	7·0	7·0
99·9	0·1	—	$\frac{99{\cdot}9}{0{\cdot}1}$	$pH = 9 - \log 99{\cdot}9 + \log 0{\cdot}5$	6·0	6·0
100	—	—	—	$pH = \frac{9}{2} - 1/2 \log 0{\cdot}1$	5·0	5·0
சமான நிலை						
100·1	—	0·1	—	$[H^+] = 10^{-4}$	4·0	4·0
101·0	—	1	—	$[H^+] = 10^{-3}$	3·0	3·0
110·0	—	10	—	$]H^+] = 10^{-2}$	2·0	2·0
200	—	100	—	$]H^+] = 10^{-1}$	1·0	1·0

14ஆவது பட்டியலின் கடைசிப் பகுதி, எளிதில் மின்பகா காரமான MeOH ஐ $pK=5$ஐத் (அதாவது 14—9) தரம் பார்க்கும் பொழுது கிடைக்கும் வரைகோட்டில் பொருத்தமான pH மதிப்புகளைக் கொடுக்கிறது. இதைப் பார்க்கும்பொழுது இரண்டு இடங்களிலும் தரம் பார்க்கும் கோடு ஒரே மாதிரியாக இருப்பதோடல்லாமல், எல்லாக் குணங்களிலும் ஒத்தவையா யிருக்கின்றன.

எளிதில் மின்பகு காரமும் பிரிகைக்குறி pK உள்ள எளிதில் மின்பகா அமிலமும் சேர்ந்து கிடைத்த உப்பைத் தரம் பார்ப்

1 இந்தப் பட்டியலில் உள்ள மதிப்பீடுகள் 365ஆம் பக்கத்தில் விவரித்தபடி கணக்கிடப்பட்டுள்ளன, மொத்த மதிப்பீட்டு மாற்றங்கள் கணக்கீட்டில் பொருட் படுத்தப்படவில்லை.

பதும், பிரிகைக்குறி 14—pK உள்ளதும் அதே அடர்வுள்ளதுமான எளிதில் மின்பகா காரத்தைத் தரம் பார்ப்பதும் ஒன்றேயாகும். இரண்டு தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகளும் எல்லா வகையிலும் சமமாயுள்ளன.

தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் காணும் ஒற்றுமையைக் கீழ்க்கண்டபடி தெளிவு படுத்தலாம். எளிதில் மின்பகு காரமும் எளிதில் மின்பகா அமிலமும் (HA) சேர்ந்து கிடைக்கும் உப்புக் கரைசல் காரக் குணமுள்ளதாகும். இதற்குக் காரணம் நீராற் பகுத்தல் ஆகும். நீராற் பகுத்தல் மாறிலியின் மதிப்பு உயரும் பொழுது, இவ்வளவும் உயரும், ஆகவே, NaA போன்ற உப்பின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடுவதற்கு K_h-ன் எதிர் மடக்கையைக் கணக்கிட வேண்டும். இஃது எதைப் போன்று என்றால், ஓர் எளிதில் மின்பகா காரத்தின் pH ஐக் கணக்கிடுவதற்கு, அக் காரத்தின் pK ஐ, கணக்கிடுவதைப் போலாகும். இருப்பினும்,

$$pKh = -\log Kh = -\log \frac{10^{-14}}{K_{HA}} = 14 - pK_{HA} \qquad (1)$$

pK_h-ன் மதிப்பு மேற்குறிப்பிட்டபடி செயல்படுவதாலும், நீராற் பகுத்தலால் உண்டான HA அமிலத்தின் pK_{HA}-ன் மதிப்புக்கும் முதல் சமன்பாட்டில் காட்டியபடி pKh-ன் மதிப்புக்கும் தொடர்பு உள்ளதாலும் எளிதில் மின்பகா காரங்களுக்குள்ள வரைகோடுகளை வரைவதற்குப் பயன்படும் வாய்பாடுகளில் 14 — pK_{HA} -குப் பதிலாக p$K_{\text{காரம்}}$ என்னும் மதிப்பைப் புகுத்தினால் எளிதில் மின்பகு அமிலங்களுடன் NaA போன்ற உப்புகளைக் கொண்டு தரம் பார்த்தலால் கிடைக்கும் வரை கோடுகளைக் கணக்கிடுவதற்குத் தேவையான வாய்பாடுகள் கிடைக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, கீழே கொடுத்திருக்கும் வாய் பாட்டில்,

$$pH = 14 - \tfrac{1}{2}\, pK_{\text{காரம்}} + \tfrac{1}{2} \log C_{\text{காரம்}} \qquad (2)$$

இந்த இடப்பெயர்ச்சியும், $C_{\text{காரம்}}$ என்பதற்குப் பதிலாக $C_{\text{உப்பு}}$ எனவும் மாற்றி எழுதினால், கீழ்க்கண்ட வாய்பாடு கிடைக்கும்.

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}\, pK_{HA} + \tfrac{1}{2} \log C_{\text{உப்பு}} \qquad (3)$$

எளிதில் மின்பகு அமிலத்துடன், எளிதில் மின்பகா காரத்தை, (2) தரம் பார்க்கும் பொழுதும் NaA போன்ற உப்பைத் தரம் பார்க்கும் பொழுதும் (3) கிடைக்கும் வரை கோடுகளின் தொடக்கத்திலுள்ள புள்ளிகளைக் கணக்கிடுவதற்கு இவ் வாய்பாடுகள் பயன்படுகின்றன. இந்த வரைகோடு

களிலுள்ள பிற புள்ளிகளுக்கும் இவை பொருந்துமென வெகு எளிதில் நிருபிக்கலாம்.

தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகள் சர்வ சமமாயிருப்பதிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முக்கியமான முடிவு கிடைக்கிறது. NaA போன்ற, எளிதில் மின்பகு காரமும் எளிதில் மின்பகா அமிலமும் சேர்ந்து கிடைத்த உப்பை, எளிதில் மின்பகு அமிலத்துடன் தரம் பார்ப்பதற்கு எளிதில் மின்பகா அமிலமான HA-ன் பிரிகை மாறிலி கணிசமான அளவிற்குக் குறைவாயிருக்கவேண்டும் (அதாவது p*K*-ன் மதிப்பு அதிகமாயிருக்க வேண்டும்). உண்மையில், $pK_{HA} = 9$, அதாவது $K_{HA} = 10^{-9}$ ஆக இருந்தால், பொருத்தமான உப்பை ஒரு காரம் ($pK = 5$) என எடுத்துக்கொண்டு துல்லியமாகத் தரம் பார்க்கலாம்.

இருப்பினும், pK_{HA} -ன் மதிப்பு 5 ஆனுல், இவ் வுப்பையும் ஓர் எளிதில் மின்பகு அமிலத்தையும் தரம் பார்க்கும்பொழுது கிடைக்கும் தரம் பார்க்கும் வரைகோடு, $pK = 9$ அதாவது, $K = 10^{-9}$ அளவுள்ள காரத்தின் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டுடன் எல்லா வகையிலும் சமமாயிருக்கும். இவ் வகையான எளிதில் மின்பகா காரங்களின் தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகளில் pH மாற்றம் திடீரென உண்டாவதில்லை. ஆகவே, அவற்றைத் துல்லியமாகத் தரம் பார்க்க முடியாது.

எடுத்துக்காட்டாக, CH_3COONa அல்லது HCOONa போன்ற உப்புகளைத் தரம் பார்க்க முடியாது. ஏனெனில், அவற்றிற்குப் பொருத்தமான அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகள் ($1{\cdot}8 \times 10^{-5}$ மற்றும் 2×10^{-4}) ஒப்பிடும்பொழுது அதிகமாய் இருக்கின்றன. இதற்கு மாறாக, KCN போன்ற உப்புகளை ($K_{HCN} = 7 \times 10^{-10}$ மற்றும் $pK = 9{\cdot}15$) எளிதில் மின்பகு அமிலங்களுடன் தரம் பார்க்கலாம்.[1]

இரண்டு மற்றும் பல உப்பு, மூலஅமிலங்களுக்கும் இது பொருந்தும். எடுத்துக்காட்டாக, Na_2CO_3 அல்லது $Na_2B_4O_7$ போன்ற எளிதில் மின்பகா அமில உப்புகளை, எளிதில் மின்பகு அமிலங்களுடன் தரம் பார்க்கலாம். இதற்கு மாறாக, $Na_2C_2O_4$ மற்றும் $Na_2C_4H_4O_6$ போன்ற கணிசமான அளவுக்கு மின்பகு

1 $pK \leqslant 7$ உள்ள, எளிதில் மின்பகா அமிலங்களும் காரங்களும் 0.1% திட்ப அளவுக்குத் தரம் பார்த்தலில் ஈடுபடுத்தலாமெனத் தெரியும். ஆகவே, pK-ன் மதிப்பு 7 அல்லது அதற்குக் கூடுதலாகவுள்ள எளிதில் மின்பகா அமிலங்களைக் கொண்டு கிடைக்கும் உப்புகளை அதே திட்பத்துடன் தரம் பார்க்லாமெனத் தெரிகிறது.

அமிலங்களான ஆக்ஸாலிக், டார்ட்டாரிக் அமிலங்களின் உப்பு களை அமிலங்களுடன் தரம் பார்க்கமுடியாது.

CH_3COONa போன்ற உப்புகளை, C_2H_5OH அல்லது CH_3COCH_3 போன்ற கரைப்பான்களில் கரைத்துத் தரம் பார்க்கலாம். ஏனெனில், இக் கரைப்பான்களில், வினைவிளை பொருளான அமிலம், நீரில் உள்ளதைவிடக் குறைவாகப் பிரிகை புரிகின்றது (அதாவது, நீரில் உள்ளதைவிட இக்கரைப்பான்களில் பிரிகை மாறிலி குறைகிறது). அனேகமாக எல்லா அங்கக அமில உப்புகளையும் 70% ஆல்க்கஹால் அல்லது அசிட்டேன் + 30% நீர் உள்ள கலவையில் தரம் பார்க்கலாம்.

எளிதில் மின்பகாக் காரங்களும் எளிதில் மின்பகு அமிலங் களும் தரம் பார்க்கும்பொழுது மேலே குறிப்பிட்ட கருத்துகள் பொருந்துகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, NH_4Cl கரைசலை $NaOH$ உடன் தரம் பார்க்கும் பொழுது, $pK_{HA} = 14 - pK_{NH_4OH} = 14 - 4{\cdot}75 = 9{\cdot}25$ உடைய எளிதில் மின்பகா அமிலமான HA உடன் தரம் பார்த்தலுக்கு ஒப்பாகும். pK_{HA}-ன் இம் மதிப்பு $K_{HA} = 10^{-9{\cdot}25} = 5{\cdot}6 \times 10^{-10}$ என்னும் மதிப்புக்குச் சமம். K-ன் மதிப்பு இவ்வளவாய் இருப்பின், தரம் பார்க்கும் வரை கோட்டில் pH அளவு திடீரென மாறாது. ஆகவே, NH_4Cl கரைசலை எந்த நிலைகாட்டியைக் கொண்டும் $NaOH$ உடன் தரம் பார்த்தலில் ஈடுபடுத்த முடியாது. இருப்பினும் இவ் வுப்பின் அளவைச் சுற்றுவழியான பருமனறி முறையில் கண்டுகொள்ள லாம். அதில் ஒருமுறை வருமாறு: ஒரு NH_4Cl கரைசலுடன், குறிப்பிட்ட அளவு உபரியான $NaOH$ கரைசலைச் சேர்த்துச் சூடுகாட்டவும். வினையில் உண்டாகும் அமோனியா வாயு முழு வதும் வெளியேறும்வரை சூடுகாட்ட வேண்டும்.

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3 \uparrow$$

எஞ்சிய $NaOH$ கரைசலை, HCl உடன் தரம் பார்க்க வேண்டும். தொடக்கத்தில் உபரியாக எடுத்துக்கொண்ட $NaOH$ காரத்திற்குச் சமானமான HCl அளவு தெரியும். இவ் வினையில் NH_4Cl உடன் செயல்பட்ட $NaOH$-ன் அளவை, இரு அளவுகளின் வேறுபாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம். இதி லிருந்து உப்பின் அளவை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

எஞ்சியதைத் தரம் பார்த்தல் என்னும் இம்முறை பருமனறி பகுப்பாய்வில் பரவலாகக் கையாளப்படுகிறது. குறிப்பாக, நடுநிலையாக்கல் முறையில் கிடைத்த பல உப்புகளை இம் முறை யால் கணக்கீடு செய்யலாம். எடுத்துக்காட்டாக, கொடுக்கப்

பட்டிருக்கும் கரைசலில் உள்ள Ca^{++} கால்சிய உப்பை அளவீடு செய்ய வேண்டுமாயின், குறிப்பிட்ட அளவு உபரியாக Na_2CO_3 கரைசலைச் சேர்த்துப் பிறகு, எஞ்சிய Na_2CO_3 ஐ, HCl கொண்டு, ஃபினுல்ப்த்தலீன் உடனிருக்கத் தரம் பார்க்கவேண்டும். HCl நடுநிலையாக்கிய அளவிற்கும் மொத்தமாக எடுத்துக்கொண்ட அளவுக்கும் உள்ள Na_3CO_3 வேறுபாட்டிலிருந்து, Ca^{++} அயனிகளுடன்கூடி வீழ்படிவாகிய Na_2CO_3-ன் அளவு கணக்கிடப்படுகிறது. இதிலிருந்து, தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட உப்பின் அளவைக் கணக்கிட்டுவிடலாம்.

எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கும்முறை மிக முக்கியமான ஒன்ருகும். எடுத்துக்காட்டாக, நிலை வன்னீரின் வன்மைத் தன்மையினளவை அறியவும், இரும்புக்கலவை மற்றும் செயற்கை உரங்களிலுள்ள ஃபாஸ்பரஸின் அளவை அறியவும், இரும்புக் கலவையிலுள்ள டங்ஸ்டன் மற்றும் குரோமியம் ஆகியவற்றை அளவுக்கவும், அங்கக்ச் சேர்மங்களிலுள்ள நைட்ரஜன் அளவை அறியவும் பயன்படுகிறது.

எஞ்சியதைத் தரம் பார்த்தல் முறையிலுள்ள கணக்கீடுகளை விரிவாகப் பிறகு பார்ப்போம்.

70. பலவகைக் காரணிகளால் நிலைகாட்டிகளின் அளவெல்லைகளில் உண்டாகும் மாற்றங்கள் (Effects of Various Factors on Indicator Changes)

முடிவாக, நிறங்காட்டிகளின் செயல்படு எல்லைகளின்மேல் பலவகைக் காரணிகள் எவ்வகையில் ஆதிக்கம் செலுத்துகின்றன எனப் பார்ப்போம்.

அவற்றுள், ஒன்று வெப்பநிலையாகும். மின்பகு பொருள்களின் பிரிகை மாறிலிகள், வெப்பநிலையை ஒட்டி மாறுவது நமக்குத் தெரியும். நிலைகாட்டியின் நிற எல்லை K-ன் மதிப்பைப் பொறுத்திருக்கும். ஆகவே, ஒரு நிறங்காட்டியின் செயல்படு எல்லையும் வெப்ப நிலையை ஒட்டி மாற்றமடைய வேண்டும். XV ஆவது பட்டியலில் பிரசித்தமான நிலைகாட்டிகளின் செயல்படு எல்லைகளின் மாற்றங்களை 18 C-ல் இருந்து 100 C வரை காட்டுகிறது.

இத்துடன்கூட, நிறத்தின் அழுத்தமும், திட்டவட்டமாக நிறமாற்ற மேற்படுவதும், வெப்பநிலை மாற்றத்துடன் சேர்ந்து மாறுவனவாகும். ஆகவே, சில நிறங்காட்டிகள் பயனற்றவையாகும்.

அட்டவணை 16

வெப்ப நிலையால் நிலைகாட்டியின் எல்லை மதிப்பில் உண்டாகும் விளைவு

நிலைகாட்டி	pH எல்லை		நிலைகாட்டி	pH எல்லை	
	18 செ	100 செ		18° செ	100° செ
மீத்தை ஆரஞ்சுல்	3·1–3·4	2·5–3·7	பீனால்ஃப்த்தலீன்	8–10	8·1–9·0
மீத்தைல் ரெட்	4·2–6·3	4·0–5·0	தைமால்ப்த்தலீன்	9·3–10·5	8·7–9·5
ஃபீனால் ரெட்	6·8–8·4	7·3–8·3	நைட்ரமீன்	11·0–12·5	9·0–10·5

மற்றொரு காரணி, ஆல்க்கஹால், அசிட்டோன் போன்ற மின்பகாப் பொருள்கள் கரைசலில் உடனிருப்பின், இவையும் சில வேளைகளில் தரம் பார்க்கும் வினையில் கரைப்பான்களாகச் செயல்படுகின்றன. இக் கரைப்பான்கள் பிரிகையாகாதவையாகையால், தரம்பார்க்கும் வினையில் ஈடுபட்டிருக்கும் அமிலம், அல்லது காரத்தை பிரிகையடையாதபடி இவை தடுக்கின்றன. ஆகவே, நிலைகாட்டிகளின்மேல் இவை ஆதிக்கம் செலுத்துவது குறைக்கப்படுகிறது. நிலைகாட்டிகளின் செயல்படும் எல்லைகளும் இதனால் மாறுமென்பது தெளிவு.

கரைசலில் புரோட்டீன்கள், கூழ்மநிலைப் பொருள்கள், நடுநிலை உப்புகள் போன்றவை இருப்பினும் நிலைகாட்டிகளின் செயலுறு எல்லை மாறும். தரம் பார்க்கும் வினைகளில் ‘புரோட்டின் பிழை’ மற்றும் ‘உப்புப் பிழை’ ஆசியவற்றின் மதிப்புக் குறைவாகவுள்ள நிலைகாட்டிகளையே பயன்படுத்தியபோதிலும், புரோட்டீன், அல்லது உப்பு அடர்வு உயர்ந்துள்ள நிலைகளில் இப் பிழைகளின் மதிப்புகள் கணிசமான அளவுக்கு உயரும்.

முடிவாகக் கிடைக்கும் பகுப்பாய்வு முடிவின்மேல் இக் காரணிகள் ஆதிக்கம் செலுத்தாமலிருக்க, சூடுகாட்டி அல்லது பிரிகையடையாத பொருள் அல்லது நிறைய உப்புத் தரம் பார்க்கவேண்டியதாயிருந்தால், சோதனைக்கு எடுத்துக்கொண்ட கரைசலைப் பின்னால் நிகழப்போகும் அதே சூழ்நிலைகளில் செயல்படவிட்டு முடிவையடையவேண்டும். பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் இஃது ஒரு முக்கியமான விதியாகும்.

தரம் பார்க்கும் வினைகளில் எவ்வளவு நிறங்காட்டிகளைச் சேர்க்க வேண்டுமென்பதைக் கண்டறிவோம்.

எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமாக நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்துகிறோமோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு எளிதில் நிறமாற்றத்தைப்

பார்க்கலாம் எனப் புதிதாகப் பயிலுகிறவர்கள் நினைத்து, அதிக அளவு நிலைகாட்டிகளைச் சேர்ப்பது வழக்கம். நடைமுறையில் இதற்கு எதிர்மறைதான் உண்மை. அதிகமான அளவு நிலைகாட்டியைச் சேர்த்தால், கரைசலின் நிறம் பிரகாசமாக இருப்பினும், நிறமாற்றத்தைச் சரிவரப் பார்ப்பது கடினமாகும். ஏனெனில், இச் சூழ்நிலையில் நிறமாற்றம் சீராக நடைபெறும். இதன் காரணத்தைப் புரிந்து கொள்வதற்கு, நிலைகாட்டியைக் கொண்ட கரைசலில் OH^- அயனிகளைச் சேர்ப்பதால் நிறமாற்றம் ஏற்படுவதாக ஓர் எடுத்துக்காட்டைப் பார்ப்போம். இயங்கு சமநிலையிலுள்ள ஓர் உருவம் (H Ind°) மற்றொன்றாக மாறி (H Ind) கடைசியில் (Ind^-) நேர் அயனிகளாக மாறுவதால், இந் நிறமாற்றம் ஏற்படுவது நமக்குத் தெரியும். இம் மாற்றங்களைக் கீழ்க்கண்டபடி காட்டலாம்.

$$H\,Ind^{\circ} \rightleftharpoons H\,Ind \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

நிலைகாட்டியைச் சிறிதளவு எடுத்துக்கொண்டால், கரைசலில் H Ind° மூலக்கூறுகளின் அடர்வுக் குறைவு. ஆகவே, ஒரு துளி காரத்தைச் சேர்த்தவுடன், அவை முழுவதும் Ind^- நேர் அயனிகளாக மாறி, நிறமாற்றம் திடீரென உண்டாகிறது. நிலைகாட்டியை அதிக அளவில் எடுத்துக்கொண்டால், பொருத்தமான அளவு அதிகமாகக் காரத்தைச் சேர்த்தால்தான், நிறமாற்றம் திடீரென உண்டாகும். தரம் பார்த்தலில் இப்படித்தான் நிகழ்கிறது. கொடுக்கப்பட்டிருக்கும். சூழ்நிலைகளில் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு குறைவாக நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்துகிறோமோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு நிறமாற்றம் நல்ல முறையில் உண்டாகும். இதன் எதிர்மறையும் உண்மையாகும்.

இம் முடிவுகளின்படி, தரம் பார்த்தலில் அதிகமான அளவு நிலைகாட்டியைச் சேர்த்தல் கூடாது. 25மி.லி. தரம் பார்க்கும் கரைசலில் ஒன்று, அல்லது இரண்டு துளி நிலைகாட்டியைச் சேர்க்க வேண்டும்[1].

சமான நிலைப்புள்ளியைக் காணும் திட்ப அளவு நிலைகாட்டியின் தன்மை, மற்றும் அதன் அளவு ஆகியவற்றை மட்டும் சார்ந்திராமல், தரம் பார்க்கும் வரிசை முறையையும் சார்ந்திருக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாகப் பியூரெட்டிலிருந்து

1 ஃபீனால்ப்தலீன் போன்ற எளிதில் மின்பகா அமிலத்துடன் மிக நுட்பமாகச் செயல்படும் நிலைகாட்டிகளைப் பயன்படுத்தும் தரம் பார்க்கும் வினைகளில், சில வேளைகளில் சுமார் 8 முதல் 10 துளி வரை சேர்ப்பது வழக்கம். கரைசல், CO_2 வாயுவை உறிஞ்சுவதால் உண்டாகும் வினைவைக் குறைப்பதற்கு இப்படிச் செய்வது வழக்கம்.

காரத்தை, அமிலத்துடன் சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம். இங்கு, மீத்தைல் ஆரஞ்சுடன் இருக்கும்பொழுது, முடிவுநிலை ஒரு துளி காரத்தைச் சேர்த்தவுடன் சிவப்பு நிறத்திலிருந்து மஞ்சள் நிறமாக மாறும்பொழுது கிடைக்கும். இந்த நிறமாற்றம் சாதாரணமாக எளிதில் காணமுடியாது. எதிர்மாறான நிறமாற்றமான மஞ்சளிலிருந்து சிவப்புக்கு மாறுவதை எளிதில் காணலாம். ஆகவே, மீத்தைல் ஆரஞ்சைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும்பொழுது, அமிலத்தைக் காரத்துடன் சேர்த்துத்தான் பார்ப்பது வழக்கம்.

ஃபினால்ப்த்தலீன் உடனிருக்கும்பொழுது, காரத்தை அமிலத்துடன் சேர்த்தால், எளிதில் கண்டு கொள்ளக்கூடிய நிறமாற்றம் ஏற்படும் (நிறமற்ற நிலையிலிருந்து சிவப்பு நிறம்). இருப்பினும், இதன் எதிர் மாறான முறையிலும் நிறமாற்றத்தை நல்ல முறையில் பார்க்கலாம். ஆகவே, இங்கு மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் போன்று தரம் பார்க்கும் வரிசைமுறை அவ்வளவு முக்கியமன்று.

வெவ்வேறு தரம் பார்க்கும் வரிசைமுறையில், தரம் பார்க்கும்பொழுது வெவ்வேறு நிறச்சாயல் விளைகிறது என்பதை நினைவிலிருத்தவேண்டும். ஆகவே, இவை வெவ்வேறு pH மதிப்புகளைக் குறிக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, காரங்களை அமிலங்களுடன் மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிலைகாட்டிக் கொண்டு தரம் பார்க்கையில் முடிவுப்புள்ளி pH=4 என்ற நிலையில் உள்ளது. அமிலத்தைக் காரத்துடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது (அதாவது, முடிவுப்புள்ளியில் கரைசல் மஞ்சள் நிறங் கொண்டால்), முடிவுப்புள்ளி pH=4.4 என்ற நிலையில் உள்ளது. இவ்விதமாக ஃபினால்ப்த்தலீனைக் கொண்டு, அமிலத்தைக் காரத்துடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது (வெளிர் சிவப்பு நிறம் வரும்வரை) முடிவு pH=9 என்ற நிலையிலும், காரத்தை அமிலத்துடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது (அதாவது நிறமற்றநிலை) முடிவு pH=8 என்ற நிலையிலும் உள்ளன. தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் உள்ள திருப்பம் திடீரென ஏற்பட்டு, இந்த இரண்டு pH மதிப்புகளும் அதன் எல்லைகளுக்குட்பட்டிருந்தால், அது செய்முறையில் முக்கியமாகக் கவனிக்கப்படவேண்டிய ஒன்றன்று. அப்படி இல்லையானால் அது மிக முக்கியமாகும்.

முடிவுநிலையில் நிறமாற்றம் உண்டாவதை வெகு எளிதில் காண்பதற்குக் குறிப்பாக, மீத்தைல் ஆரஞ்சுடன் கீழ்க்கண்ட முறை வசதியாக இருக்கும். தரம் பார்த்து முடியும்பொழுது

எவ்வளவு பருமன் கரைசல் உள்ளதோ, அதே பருமன் காய்ச்சி வடித்த நீரை ஒரு குடுவை அல்லது மூக்குக் குவளையில் எடுத்துக் கொள்ளவும். தரம் பார்க்கும்பொழுது எவ்வளவு துளி நிலை காட்டி பயன்படுத்தப்பட்டதோ, அதே அளவு எண்ணிக்கையுள்ள துளிகளை இங்கு விடவும். பிறகு ஒன்று அல்லது இரண்டு துளி அமிலத்தைப் பியூரெட்டிலிருந்து இளஞ் சிவப்பு நிறம் வரும்வரை விடவும். தரம் பார்க்கும் கரைசலின் நிறமும் இந்த நிறமும் ஒரே நிறச்சாயல் உள்ளனவாக இருத்தல்வேண்டும்.

இப்படிச் செய்தால். முடிப் புள்ளியைத் துல்லியமாகவும் நம்பகமாகவும் காணலாமென்பதோடல்லாமல், மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கும்பொழுது, கணிசமான அளவுக்கு நிறமாற்றம் ஏற்படுத்த எவ்வளவு உபரி அமிலம் சேர்க்க வேண்டுமென்பதற்கு வேண்டிய திருத்தம் செய்வதற்கும் வழி செய்ததாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு காரக் கரைசலைத் தரம் பார்ப்பதற்கு 24·30 மி லி. HCl தேவைப்படுவதானால், 2 துளி அமிலத்தைச் சேர்த்து ஒத்திட்டுப் பார்க்கும் கரைசல் தயாரானது எனக் கொண்டால், தரம் பார்க்கும்பொழுது சேர்த்த அமிலத்தினளவு, காரத்தை நடுநிலையாக்குவதற்கு மேல் இரண்டு துளிகள் அதிகமாகுமெனத் தெரிகிறது. ஒரு துளியின். பருமன் 0·03 மி.லி.[1] எனக் கொண்டால், நடுநிலையாக்கலுக்கு உண்மையிலேயே பயன்பட்ட அமிலத்தினளவு 24·30 − 0·06 = 24·24மி.லி. ஆகும்.

அளவுக் கரைசல் தயாரிப்பதும், கரைசலை அளவீடு செய்வதும் வெவ்வேறு சூழ்நிலைகளில் நிகழ்வதானால்தான் இவ்வகையில் திருத்தம் செய்யவேண்டும். சூழ்நிலைகள் இரண்டு இடங்களிலும் சமமானால், பிழைகள் ஒன்றுக்கொன்று சரிகட்டி விடுவதால், முடிவு பாதிக்கப்படாது. சில வேளைகளில் முன்பு விவரித்த ஒத்துப் பார்க்கும் கரைசலோடுகூட, சுத்தமான மஞ்சள் நிறமுள்ள கரைசலையும் (அதாவது அமிலம் கலக்காத கரைசல்) பயன்படுத்தி, முடிவு காண்பதும் உண்டு. இவ்விரண்டு ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும் கரைசல்களையும், தரம் பார்க்கும் கரைசலின் இருபுறமும் வைத்து நிறங்களைத் தொடர்ந்து ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால், முடிவு நிலையை மேலும் நன்றாகக் காணலாம்.

1 துளியின் பருமன், பியூரெட் துவாரத்தின் விட்ட அளவைப் பொறுத்திருக்குமாகையால், அதை அளக்கவேண்டும். இதைச் செய்வதற்கு, 50 அல்லது 100 துளிகளைப் பியூரெட்டிலிருந்து வெளிப்படுத்தி, பருமனை அறிந்து, துளிகளின் எண்ணிக்கையால் வகுத்து அறியலாம்.

கலவை நிலைகாட்டிகள் என்பன, நிறமாற்றங்களை நன்கு வெளிப்படுத்திக் குறுகிய pH எல்லைகளுடன் தொடர்பு கொள்ளப் பயன்படுகின்றன. இவை சாதாரணமாகப் பல வகையான வண்ணச் சாயங்களாலான கலவையாகும். வண்ணச் சாயத்தின் நிறம், நிலைகாட்டியின் தரம் பார்த்தல் படிக்குறிக்குச் சமமான pH மதிப்பில், நிலைகாட்டியின் நிறத்துடன் ஒத்திருக்கவேண்டும். இந்த அளவு pH நிலையை அடைந்தவுடன் கரைசல் நிறமற்றதாகிவிடுவது தெரிகிறது. சில வேளைகளில் பொறுத்தமான வெவ்வேறு இரண்டு நிலைகாட்டிகளை இக் காரணத்திற்காகப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

ஒரு லிட்டர் நீரில் 1கி. மீத்தைல் ஆரஞ்சும், 2·5கி இண்டிகோ கார்மைனும் கலந்த கலவை நிலைகாட்டியை எடுத்துக்கொள்வோம் இண்டிகோகார்மைன் என்பது, ஒரு நீல நிறச்சாயம். தரம் பார்க்கும்பொழுது அதன் நிறம் மாறுவதில்லை. ஆகவே, மீத்தைல் ஆரஞ்சின் நிறத்திற்குப் பார்வைக்குரிய சாயலைக் கொடுப்பதற்கு இதன் நிறம் பயன்படுகிறது.

காரக் கரைசலில் (உண்மையில் pH மதிப்பு $\geqslant 4{\cdot}4$) இதன் நிறம் பச்சையாகும் (மஞ்சளும் நீலமும் சேர்ந்தது). அமிலக்கரைசலில் (pH $\leqslant 3{\cdot}1$) அதன் நிறம் ஊதா (இளஞ்சிவப்பும் நீலமும் சேர்ந்தது). நிலைகாட்டியின் pT மதிப்புக்குச் சமமான pH மதிப்பில் (அதாவது, 4) நிலைகாட்டியின் நிறம் இளஞ் சிவப்புக் கலந்து ஆரஞ்சும் நீலமும் ஆகையால், அவை ஒன்றுக்கொன்று இணைந்து போகக்கூடிய நிறங்களாகும். ஆகையால், கரைசல் வெளிர் பழுப்பு அல்லது நிறமற்ற நிலையில் இருக்கும் இந்த நிலைகாட்டிக் கலவையுடன் பச்சை அல்லது நிறமற்ற நிலையில் இருக்கும். இந்த நிலைகாட்டிக் கலவையுடன் பச்சை அல்லது ஊதா கரைசல் எந்த நிமிஷத்தில் நிறமற்றதாகிறதோ அதை, மீத்தைல் ஆரஞ்சின் இடைநிலை இளஞ் சிவப்பு ஆரஞ்சு நிறம் தென்படுவதைக் கண்டு பிடிப்பதைவிட எளிதில் கண்டு பிடித்துவிடலாம்.

பல, கலவை நிலைகாட்டிகள் இப்பொழுது கிடைக்கின்றன, XVI பட்டியலில் அவற்றுள் சில கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

pH மாற்றத்தில் 0·1 முதல் 0·15 வரைகூட, கலவை நிலைகாட்டிகளைக்கொண்டு கண்டு கொள்ளலாம். தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் pH மாற்றம் பெரிதாக இல்லாவிடின், இவ்வகையான நிலைகாட்டிகள் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. சிலவேளைகளில், திடீரென pH மாற்றம் இல்லாதபோதும் இவ் வகையான

கலவை நிலைகாட்டிகள் பயன்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, நியூட்ரல் ரெட் மற்றும் மெத்திலீன்புளூ கலந்த நிலைகாட்டிக் கலவையை, NH_4OH உம் CH_3COOH உம் தரம் பார்ப்பதற்குப்

அட்டவணை 16

கலவை நிலைகாட்டிகள்

நிலைகாட்டிக் கரைசலின் இயைபு	A:B [1]	நிறம்: அமில உருவம்	நிறம்: கார உருவம்	pT	குறிப்புகள்
A. மீத்தைல் ஆரஞ்சு (0·1 % நீரில்) B. இண்டிகோகார்மைன் (0·25 % நீரில்)	1 : 1	கருநீலம்	பச்சை	4·1	செயற்கை ஒளியில் தரம் பார்க்க மிகவும் வசதியானது
A. புரோம் கிரீசால் புளூ (0·2 % அலக்கஹாலில்) B. மீத்தைல் ரெட் (0·2 % அலக்கஹாலில்)	3 : 1	சிவப்பு	பச்சை	5·1	திடீரென மாறுகிறது
A. நியூட்ரல் ரெட் (0·1 % நீரில்) B. மெத்திலீன் புளூ 0·1 % நீரில்)	1 : 1	நீலம்-கருநீலம்	பச்சை	7·0	கருநிறக்குடுவையில் வைத்திருக்க வேண்டும்
A. பீனால்ஃப்தலீன் (0·1 % 50 % அல்க்கஹாலில்) B. α-நாப்தால்ஃப்தலீன் 0·1 % 50 % அல்க்கஹாலில்)	3 : 1	இளஞ்சிவப்பு	கருநீலம்	8·9	pH 8·6 என்ற நிலையில் இளம் பச்சை நிறம்
A. தைமால் புளூ (0·1 % 30 % அல்க்கஹாலில்) B. பினால்ப்தலீன் 0·1 % 50 % அல்க்கஹாலில்	1 : 3	மஞ்சள்	கருநீலம்	9·0	pH — நிலையில் பச்சை

[1] மொத்த விகிதக் கரைசலில் A மற்றும் B ஆகியன பயன்படுத்துவதற்கு முன்னால் கலக்கப்படுகின்றன.

பயன்படுத்தலாமெனக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டிருக்கிறது (பட்டியல் XVI) இந்தத் தரம் பார்த்தல் வினையைத் தனி நிறங்காட்டியைக் கொண்டு முடிவு காண முடியாது என 65ஆவது பிரிவில் பார்த்தோம்.

கேள்விகளும், உத்திக்கணக்குகளும்:

1. கீழ்க்கண்ட கரைசல்களின் pH மதிப்பு என்ன?
(a) 2×10^{-4} கி. அயனி H^+/லிட்டர்; (b) 0·008 கி. அயனி OH^-/லிட்டர்.

விடை : (a) = 3·7; (b) 11·9

2. இரண்டு கரைசல்களின் pH மதிப்புகளாவன : (a) 2·63 (b) 12·45 இக் கரைசல்களின் H^+ மற்றும் OH^- அயனி அடர்வுகள் எவ்வளவு?

விடை :

$$[H^+] = 2{\cdot}34 \times 10^{-3};\ [OH^-] = 4{\cdot}27 \times 10^{-12}$$
$$[H^+] = 3{\cdot}54 \times 10^{-13};\ [OH^-] = 2{\cdot}82 \times 10^{-2}$$

3. pH மதிப்புகள் எவ்வளவு? (a) 0·015 NHCl (b) 0·005 *N*KOH

விடை : (a) 1·82 (b) 11·70.

4. 0·1 *N* அசட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை வீதமும், அதன் pH மதிப்பு 2·87 ஆனுல், அதன் பிரிகை மாறிலியும் எவ்வளவு?

விடை: $\alpha = 1{\cdot}35\%$; $K = 1{\cdot}82 \times 10^{-5}$

5. $K_{HCOOH} = 2 \times 10^{-4}$ ஆனுல், 0·01 *N* ஃபார்மிக் அமிலத்தின் pH அளவு என்ன?

விடை: pH = 2·85

6. $K_{NH_4OH} = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$ ஆனுல், 0·01 *N* NH_4OH-ன் pH மதிப்பு என்ன?

விடை: pH = 10·63

7. 0·1 *M* CH_3 COOH உம் 0·1*M* CH_3COONa உம் கலந்த கலவையின் pH மதிப்பு எவ்வளவு?

விடை: pH = 5·73

8. 0·2 *M* NH_4OH உம்0·02*M* NH_4Clஉம் சேர்ந்த கலவையின் pH மதிப்பு எவ்வளவு?

விடை; pH = 10·25

9. $0{\cdot}1N$ NH_4Cl கரைசலின் pH அளவையும், நீராற்பகுத்தல் மாறிலியையும் 22 C வெப்பநிலையில் கணக்கிடு.

விடை: $K_h = 5{\cdot}6 \times 10^{-10}$; pH = 5·63

10. கீழ்ச்கண்ட தாங்கல் கலவையின் pH அளவைக் கணக்கிடு; (a) $0{\cdot}01M$ CH_3COOH மற்றும் $0{\cdot}01M$ CH_3COOK; (b) $0{\cdot}01M$ CH_3COOH. மற்றும் $0{\cdot}05M$ CH_3COOK; (c) $0{\cdot}5M$ CH_3COOH மற்றும் $0{\cdot}01M$ CH_3COOK

விடை: (a) 4·73 (b) 5·43 (c) 3·03

11. ஒரு கரைசலில் NaOH-ன் அடர்வு $10^{-5}N$ ஆகும். அதன் pH மதிப்பு 0·001 மோல் அளவு. கீழ்க்கண்டவற்றை ஒரு லிட்டரில் சேர்த்தால் எவ்வாறு மாறுகிறது? (a) NaOH (b) HCl

விடை: (a) ~ 2 அளவுக்கு உயருகிறது (b) ~ 6 அளவுக்குக் குறைகிறது.

12. ஒரு கரைசலில் $0{\cdot}056M$ NH_4OH உம் $0{\cdot}1M$ NH_4Cl உம் உள்ளன. அக் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடு. இம் மதிப்புக் கீழ்க்கண்டவற்றைச் சேர்ப்பதால் எவ்வாறு மாறுகிறது? ஒரு லிட்டர் கரைசலுடன் 0·001 மோல் (a) NaOH (b) HCl

விடை: pH = 9·00 (a) 0·01 அளவு உயரும்; (b) 0·01 அளவு குறையும்.

13. $K_{HCOOH} = 2 \times 10^{-4}$ ஆனால், pH = 2 அளவுள்ள கரைசலைக் கொடுப்பதற்கு HCOOH : HCOONa விகிதத்தின் அடர்வு அளவைக் கொடுக்கவும்.

விடை: 50:1

14. எந்தெந்த வேளைகளில் சமான நிலைப்புள்ளி pH = 7 உம், pH > 7 உம், pH < 7 உம் கிடைக்கின்றன?

15. புரேமோதைமால்புளூ என்னும் நிலைகாட்டி ஓர் எளிதில் மின்பகா அமிலம் அதிக அடர்வுள்ள அமிலத்தில் அதன் நிறம் மஞ்சளாகவும் அதிக அடர்வுள்ள காரத்தில் நீலமாகவும் உள்ளது, நிலைகாட்டிகளின் அயனிக் கொள்கையின்படி pH மாற்றத்திற்கு ஏற்றபடி நிறமாற்றம் உண்டாவதை விளக்குக.

16. நிலைகாட்டிகளின் நிறந்தாங்கிக் கொள்கையை விளக்கு. நிறந்தாங்கிகள், நிறம் பெருக்கிகள் என்றால் என்ன?

17. பாராநைட்ரோஃபீனால் நிலைகாட்டியின் இருவகை இயங்கு சமநிலை உருவங்களின் உள்ளமைப்புகளை வரைக. அதன்

நிறமாற்றப் பொறியமைப்பை அயனி நிறந்தாங்கிக் கொள்கை வழி விளக்குக.

18. அலிஸரின் மஞ்சள் என்னும் நிலைகாட்டி ஓர் அமிலம். அதன் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு $K = 10^{-11}$ அதன் அமிலம் மற்றும் கார வடிவங்கள், மஞ்சள் மற்றும் நீலம் ஆகிய நிறங்களைக் கொண்டவை. இந் நிலைகாட்டியின் நிற எல்லை எப்படி உண்டாகிறது என்பதை விளக்கி pH அளவுகோலில் அதன் இடத்தைக் காட்டவும்.

19. முந்திய கேள்விக்கு விடையை ஆதாரமாகக் கொண்டு, அலிஸரின் மஞ்சளின் நிறத்தைக் கீழ்க்கண்ட pH மதிப்புகளில் குறிக்கவும்; 2; 7; 10; 11; 12; 14. இவற்றில் எந்தெந்த இடங்களில் பார்வைக்கு அதே நிறம் தோன்றும்?

20. இரு கரைசல்களின் pH மதிப்புகள் 8·5 ; 11 ஆகும். லிட்மஸுடன் (pH எல்லை 5 – 8) அவை வெவ்வேறு நிறங்களைக் கொடுக்குமா? ஃபினால்ப்த்தலீனுடன் வெவ்வேறு நிறங்களைக் கொடுக்குமா (pH எல்லை 8 – 10).

21. புரோமோதைமால் புளூவின் பிரிகை மாறிலி $1·6 \times 10^{-7}$ ஆகும். ஒரு வடிவத்தின் அடர்வு மற்ற வடிவத்தின் அடர்வில் ஆறில் ஒரு பாகம் இருக்கும்பொழுது அதன் கண்ணுக்குப் புலனாகாது. இந்த நிறங்காட்டியின் எல்லையைக் குறிக்கவும்.

விடை: ஏறக்குறைய 6·0– ·6

22. ஒரு நிலைகாட்டியின் தரம் பார்த்தல் படிக்குறி என்றால் என்ன? மிக முக்கியமான நான்கு நிலைகாட்டிகளின் தரம் பார்த்தல் படிக்குறிகளைக் கொடுக்கவும். புரோமோதைமால்புளூ (21ஆவது உத்திக் கணக்கு), மற்றும் அலிஸரின் மஞ்சள் (18ஆவது உத்திக் கணக்கு ஆகியவற்றின் தரம் பார்த்தல் படிக்குறிகள் எவ்வளவு (உத்தேசமாக).

23. குறிப்பிட்ட தரம் பார்க்கும் வினைக்குக் கணக்கிட்டுப் பார்க்காமல் எந்த நிலைகாட்டி மிகப் பொருத்தமானது என்பதை எபபடிக் கண்டு கொள்வது? பண்பறி முறையை மட்டும் வைத்துக் கொண்டு இப் பிரச்சினைக்கு முடிவு காணமுடியாது என்பதற்கு என்ன காரணம்?

24. 0·1 *N* NaOH கரைசலில் 30 மி.லி. ஐ 0·1 *N* HCl கரைசலில் 20 மி.லி. உடன் சேர்க்கவும். சேர்ந்து கிடைத்த கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடவும்.

விடை: pH = 12·30

25. 25 மி.லி. 0·1 N HCl கரைசலுடன் (a) 24·95 மி.லி. (b) 25·05 மி.லி. 0·1 N NaOH கரைசலைச் சேர்த்தால், ஒவ்வொரு வகையிலும் pH மதிப்பைக் கணக்கிடவும்.

விடை: (a) 4 (b) 10

26. 0·02 N KOH உடன் 0·02 N HNO_3 ஐத் தரம் பார்க்கும் வினையில், வரைகோட்டிற்கான புள்ளிகளைக் கணக்கிட்டு, வரை கோடு வரையவும் (பரும மாற்றங்களை விட்டுவிடவும்). இந்தத் தரம் பார்க்கும் வினைக்குப் பொருத்தமான நிலைகாட்டிகளின் pT எல்லை என்ன? மிக முக்கியமான நான்கு நிலைகாட்டிகளில் எதை இங்குப் பயன்படுத்தலாம்?

விடை: pT = 4·7 முதல் pT = 9·3 வரை

27. 0·1 N HCOOH உம் 0·1 N KOH உம் ஈடுபடும் தரம் பார்க்கும் வினையின் வரைகோட்டுப் புள்ளிகளைக் கணக்கிட்டு வரையவும். சரதாரணமாகப் பயன்படும் எந்த நிலைகாட்டி இங்குப் பயன்படும்? புரோமோஃபினால்புளு (pH எல்லை 3–4·6) அல்லது நியூட்ரல் ரெட் (pH எல்லை 6·8–8·0) ஆகிய இரு நிறங் காட்டிகளைப் பயன்படுத்த முடியுமா?

28, 24 மி.லி. 0·2 N NaOH கரைசலை, 25 மி.லி. 0·2 N CH_3COOH உடன் சேர்க்கவும். கலவையின் pH மதிப்பு எவ்வளவு?

விடை: pH = 6·11

29. 25·1 மி.லி. 0.2 N NaOH கரைசலுடன் 25 மி.லி. 0·2N CH_3COOH சேர்க்கப்பட்டது. கலவையின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடவும் (பரும மாற்றத்தைக் கணக்கிலெடுக்கவும்).

விடை: 10·6

30. pH மாற்றம் ஏற்படும் இடத்தையும் சமான நிலைப் புள்ளியையும் (பரும மாற்றத்தை விட்டுவிடவும்) 0·5 N NH_4OH உம் 0·5 N HNO_3 உம் தரம் பார்க்கும் பொழுது கணக்கிடவும். எந்த நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தலாம்?

விடை: pH மாற்றம் 6·25 முதல் 3·30 வரை; சமான நிலை 4·78

31. 0·1 N, NH_4OH உம் 0·1 N HCOOH உம் தரம் பார்க்கும் பொழுது, சமான நிலையில் pH மதிப்பு எவ்வளவு?

விடை: pH = 6·50

32. தரம் பார்த்தலில் நிலைகாட்டிப்பிழை என்றால் என்ன? அம் மாதிரிப் பிழைகளை அட்டவணைப்படுத்து.

33. கீழ்க்கண்ட தரம் பார்க்கும் வினைகளில், நிலைகாட்டிப் பிழை எவ்வளவு? (a) 0·1 NHCl உம் 0·1 N NaOH உம் மீத்தைல் ரெட் (pT = 5·5) உடனிருக்கையில், (b) 0·1 N NaOH உம் NHCl நைட்ரமீன் (pT ≈ 12) உடனிருக்கையில்.

விடை: (a) 0.0064% ; (b) + 20 %

34. கீழ்க்கண்ட தரம் பார்க்கும் வினைகளில் நிலைகாட்டிப் பிழைகளைக் கணக்கிடவும் (a) 0.1 N HCOOH உம் 0.1 N NaOH உம், தைமால்த்தாலின் (pT = 10) உடனிருக்கையில் (b) 0.1 N NH_4OH உம் 0.1 N HNO_3 உம் மீத்தைல்ரெட் (pT = 5·5 உடனிருக்கையில்.

விடை : (a) + 0 2%; (b) — 0·018%

35. 0·1 N NaOH உம் 0 1 N HCOOH உம் ஈடுபடும் தரம் பார்க்கும் வினையில் நியூட்ரல்ரெட் (pT = 7) தரங் காட்டியாகச் செயல்படும்பொழுது, நிலைகாட்டிப் பிழை எவ்வளவு?

விடை : 0·056%

36. மூவுப்பு மூலஅமிலமொன்றின் பிரிகை மாறிலிகளாவன: $K_1 = 1 \times 10^{-2}$; $K_2 = 1 \times 10^{-6}$; $K_3 = 1 \times 10^{-12}$ NaOH போன்ற ஒரு காரத்துடன் இவ் வமிலத்தைத் தரம் பார்க்கும் பொழுது முதல், இரண்டு ஆகிய இரு சமான நிலைகளில் pH மதிப்பைக் கணக்கிடவும். ஓரிடப் பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டதும், ஈரிடப் பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டதுமான உப்புகள் நிலவரும் வரை இவ் வமிலத்தைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது எந்த நிலை காட்டியைப் பயன்படுத்தலாம்? நடுநிலையிலுள்ள உப்பைப் பொறுத்தவரை நேரடியாகத் தரம் பார்க்க முடியுமா? மூன்று வது சமான நிலையில் (C உப்பு = 0.1 M, உடனிருக்க) pH மதிப்பு எவ்வளவு?

விடை : சமான நிலைகளில் pH மதிப்புகளாவன :

$$pH_I = 4·0; pH_{II} = 9·0; pH_{III} = 12·5$$

37. மீத்தைல் ஆரஞ்சும், ஃபினால்ஃப்த்தலீனும் உடனிருக்க K_2CO_3 மற்றும் $KHCO_3$ ஆகிய உப்புகளை எப்படித் தரம் பார்கக வேண்டும்? கார்பொனேட்டும், பைகார்பொனேட்டும் உடனிருகையில், இவற்றின் அளவை எப்படிக் காண்பது?

38. கார அளவு கரைசலைத் தயாரிக்கும்பொழுது, ஏன் கார்பொனேட் உப்பை நீக்க வேண்டும்? எளிதில் மின்பகு அமிலங்களைக் கொண்டு காரத்தைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது இப்படிச் செய்ய வேண்டியது தேவையா?

39. நிலைகாட்டிகளின் எல்லைகளை எக் காரணிகள் நிர்ணயிக்கின்றன? பகுப்பாய்வு முடிவுகளின்மேல் அவற்றிற்குள்ள ஆதிக்கத்தை எப்படி விலக்கமுடியும்?

40. தரம் பார்க்கும் வினையில் உபரியாக நிலைகாட்டியைச் சேர்க்கக்கூடாது என்பதற்குக் காரணங்கள் யாவை?

41. குறிப்பிட்ட நிலைகாட்டி வரிசை முறையில் இருக்க வேண்டியதன் தனிச்சிறப்பு என்ன? ஒப்பிட்டுப்பார்க்கும் கரைசல்கள் என்றால் என்ன? அவை எப்படிப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன?

42. கலவை நிலைகாட்டிகள் எவ்வகையில் தயார் செய்யப்படுகின்றன? அவற்றால் விளையும் நன்மைகள் யாவை?

43. 0·1 *N* KCNஉம் 0·1 *N* HClஉம் தரம் பார்க்கும் வினையில் ஈடுபடும்பொழுது கிடைக்கும் வரைகோட்டுப் புள்ளிகளைக் கணக்கிட்டுக் கோடுவரையவும். இத் தரம் பார்க்கும் வினையின் எந்த நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தலாம் ?

44 MeOH என்ற காரத்தின் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு 1×10^{-10} ஆகும். MeCl ஆன அதன் உப்பும் 0·1*N* NaOH உம் ஈடுபடும் தரம் பார்க்கும் வினையில் கிடைக்கும் வரைகோட்டுப் புள்ளிகளைக் கணக்கிட்டுக் கோடு வரையவும், இந்தக் கோட்டையும், பிரிகை மாறிலி 1×10^{-4} கொண்ட எளிதில் மின்பகா அமிலமான HA-ன் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டையும் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவும். இந்தத் தரம் பார்க்கும் வினைக்கு எந்த நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தலாம்?

45. (a) எளிதில் மின்பகா அமிலங்கள் (b) எளிதில் மின்பகா காரங்கள் ஆகியவற்றின் உப்புகளில் எவ்வெவற்றைத் தேவையான துல்லியத்துடன் தரம் பார்க்கலாம்?

46. CH_3COOK கரைசலை H_2SO_4 கரைசலுடன் எவ்வகையில் துல்லியமான முடிவு கிடைக்கும்படி தரம் பார்க்க முடியும்.

47. போரிக் அமிலத்தை, வங்காரத்துடன் (NaOH) எவ்வகையில் துல்லியமான முடிவு கிடைக்கும்படி தரம் பார்க்க முடியும்?

48. நடுநிலையாக்கல் முறையில் பயன்படும் நிலைகாட்டிகளின் pT எல்லைகள் என்றால் என்ன? இதை நன்கு விவரிக்கவும்.

6. நடுநிலையாக்கல் முறையால் அளவிடுதலுக்கு எடுத்துக்காட்டுகள்

(Examples of Determinations by the Neutralization Method)

71. அளவறி HCl கரைசல் தயாரித்தல் (Preparation of Standard HCl Solution)

சோதனைச்சாலையில் பயன்படும் HCl கரைசலைப் போராக்ஸ் அல்லது சோடியம் கார்பொனேட்டைக் கொண்டு அளவறிவது வழக்கம் (58 ஆவது பிரிவு). இவற்றில் போராக்ஸ் சுமார் 60° செ.கி. வெப்பநிலையில் $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ஆகச் சுத்தமான படிகநிலையில் கிடைப்பதால் வசதியானது. அடிப்படை அளவைக்கு வேண்டிய எல்லாக் குணங்களும் அதற்குப் பொருந்தியுள்ளன. எளிதில் நிலைகுலையாது. கி. சமானஎடை கணிசமான அளவுக்கு அதிகமாயிருக்கிறது (190.7 கி.) மாறாக, Na_2CO_3 ஐச் சுத்திகரிப்பது கடினம். அதன் கி. சமான எடை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்பொழுது குறைவாகும் (52·99கி). மேலும் நீரற்ற Na_2CO_3 ஒரு நீர் உறிஞ்சும் பொருளாகையால், பயன்படுத்துவதற்கு முன்னால், கடைசித் துளிநீர் போகும்வரை நன்றாகச் சூடுகாட்டவேண்டும். ஆகவே, போராக்ஸை அடிப்படை அளவையாகப் பயன்படுத்துவோம். நீரில் கரைத்தால் போராக்ஸ் நீராற் பகுக்கப்படுகிறது.

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + 4H_3BO_3$$

இவ் வினையில் கிடைக்கும் ஆர்த்தோபோரிக் அமிலம் எளிதில் மின்பகா அமிலங்களுள் ஒன்றாகும். NaOH ஓர் எளிதில் மின்பகு காரம் ஆகும். ஆகவே கரைசல் அதிகமான காரக் குணமுள்ளதாகும். ஆகையால், அமிலங்களுடன் தரம் பார்க்கலாம். நீராற் பகுத்தலால் உண்டான காரத்துடன் HCl வினை புரிவதாகக் கொண்டு வினையின் சமன்பாட்டை எளிதில் எழுதலாம்.

$$2NaOH + 2HCl \rightarrow 2NaCl + 2H_2O$$

இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்டினால், ஒன்று சேர்ந்த சமன்பாடு கீழ்க்கண்டபடி கிடைக்கும்.

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 2NaCl + 4H_3BO_3$$

இச் சமன்பாட்டின்படி பார்த்தால். சமான நிலையில் கரைசலில் H_3BO_3 என்னும் அமிலமும் NaCl உம் சேர்ந்த கலவை இருப்பதாகத் தெரிகிறது. தரம் பார்க்கும்பொழுது உண்டாகும் பரும மாற்றத்தைப் புறகணித்துவிட்டு, போரிக் அமிலத்தின் pKஐ 9 24 என எடுத்துக்கொண்டால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_{\text{அமிலம்}} + \tfrac{1}{2} \log C_{\text{அமிலம்}} = \frac{9{\cdot}24}{2} + 0{\cdot}5 = 5{\cdot}1$$

ஆகவே, மிகப் பொருத்தமான நிலைகாட்டி மீத்தைல் ரெட் (pT = 5·5) ஆகும். போராக்ஸை, மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிலைகாட்டி கொண்டும் (pT = 4) தரம் பார்க்கலாம். ஏனெனில், அதன் pT மதிப்புத் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டின் திருப்பம் உள்ள pH எல்லையான pT = 4·0 — 6·2 -க்குள் அடங்கி இருக்கிறது. மாறாக, ஃபினால்ப்தலீன் (pT = 9) அல்லது லிட்மஸ் (pT = 7) ஆகியவை பயன்படா.

போராக்ஸ் கரைசல் தயாரித்தல் : அளவறி போராக்ஸ் கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு, 250 மி.லி. அல்லது 200 மி.லி. அளவுக் குடுவையைப் பயன்படுத்தவும்.

முதலில் எவ்வளவு போராக்ஸ் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டுமெனக் கணக்கிடவும். ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை (381·4 கி.) போராக்ஸ், இரண்டு கி. மூலக்கூறெடை HCl, அதாவது, இரண்டு கி. அயனி, H^+ உடன் செயல்படுகிறது. ஆகவே, அதன் கி. சமான எடை $= \frac{381{\cdot}4}{2} = 190{\cdot}7$ கி. ஆகும். ஒரு லிட்டர் $0{\cdot}1N$ கரைசலுக்கு

19·07 கி. உம், 250 மி.லி. கரைசலுக்கு $\frac{19{\cdot}07}{4} = 4{\cdot}7875$ கி. உம்

தேவைப்படும். கணக்கிட்டபடி சரியான அளவை நிறுத்தெடுக்க வேண்டியதில்லை. இதில் பயனுமில்லை, நேரமும் அதிகமாகும். சாதாரண தராசில் சுமார் 4 முதல் 5 கிராம்வரை போராக்ஸை நிறுத்து, ஒரு கடிகாரக் கண்ணாடியிலாவது, அல்லது நிறுக்கும் பாட்டிலிலாவது வைக்கவேண்டும். பிறகு, ஒரு பகுப்பாய்வுத் தராசில் சரியான எடை காணவேண்டும். நன்றாகக் கழுவிய

அளவுக்குடுவையில், ஈரமில்லாத[1] புனல் வழியாக, போராக்ஸைக் கொட்டவும். பிறகு, நிறுக்கும் பாட்டிலில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் போராக்ஸுடன் அதன் எடையைத் துல்லியமாகக் காணவும். இரு எடைகளின் வேறுபாட்டிலிருந்து, அளவுக் குடுவைக்கு மாற்றிய போராக்ஸின் எடையைக் காணவும். புனலில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் போராக்ஸை வெந்நீர்த் தாரையால் கழுவி, அளவுக் குடுவையில் விடவும் (போராக்ஸ் குளிர்நீரில் எளிதில் கரைவதில்லை).

மேலும் சுடுநீரைச் சேர்த்துக் குடுவை முக்கால் பாகம் வரும் வரை பொறுத்திருந்து, புனலை நீக்கிவிட்டுக் குடுவையை மெதுவாகக் கையுடன் சுழற்றி, போராக்ஸ் முழுவதும் கரையவைக்கவும். பிறகு கரைசலை, வெளி வெப்பநிலைக்குக் குளிரவைத்துக் காய்ச்சி வடித்த நீரைவிட்டுக் கோடு வரும்வரை எச்சரிக்கையாகச் சேர்க்கவும். முடிவில், நீரைச் சொட்டுசொட்டாகச் சேர்த்துப் பிறைதளத்தின் அடிப்பாகம் கோட்டைத் தொடும்படி செய்யவும். பிறகு, குடுவைக்கு மூடி இட்டு, மேலும், கீழும் பக்கவாட்டிலுமாக நன்றாகக் குலுக்கிச் சமச்சீரான கரைசலை அடையவும். போராக்ஸ் கரைசலின் நார்மாலிட்டியையும் தர அளவையும் கணக்கிடவும். தர அளவை அடைவதற்கு, எடுத்துக்கொண்ட போராக்ஸ் எடையைக் கரைசலின் பருமனால் வகுக்கவும்[2]

எடுத்துக்காட்டாக. 4·6812 கி. போராக்ஸ் எடுத்துக் கொண்டால்,

$$T = \frac{4{\cdot}6812}{250{\cdot}0} = 0{\cdot}1873 \text{ கி/மி.லி.}$$

என்ற முடிவு கிடைக்கும்.

தர அளவை, நார்மாலிட்டிக்கு மாற்றுவதற்கு, 1000 ஆல் பெருக்கவும் (லிட்டராக மாற்றுவதற்கு). பிறகு, கிராம் சமான எடையால் வகுக்கவும்.

$$N = \frac{0{\cdot}01873 \times 1{,}000}{190{\cdot}7} = 0{\cdot}09819$$

1 ஈரமுள்ள புனலில் பொருள் ஒட்டிக்கொண்டு அதன் வழியை அடைத்து விடும். தூள்களுக்குத் தனிச்சிறப்புள்ள புனல்களைப் பயன்படுத்த [illegible] இவற்றிற்குக் குட்டையானதும அகலமானதுமான வாயுடைய தண்டுகள் [illegible] (அல்லது சாதாரண புனல்களுக்குக் குறுக்கே வெட்டிய தண்டுகள் உ[illegible]

2 அளவுக்குடுவையை அளவுத்திருத்தம் செய்யும்பொழுது (53 ஆவ[illegible] அதன் பருமன் சரியாக 250 மி.லி. ஆக இல்லாமல் இருந்தால் [illegible] சோதனைவழி கண்ட பருமனை, கணக்கீடலுக்குப் பயன்படுத்த வேண்டும். இதே விதிதான் பிப்பெட்டின் பருமனைக் காண்பதற்கும் பொருந்தும் (53ஆவது [illegible]

HCl கரைசல் தயாரித்தல் : ஒரு லிட்டர் 0·1 *N* ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் 3·646 கி. HCl (முழு இலக்கத்தில் 3·6 கி.) உள்ளது. முதலில் இவ்வெடை அமிலத்தைக் கொண்ட அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் பருமனை (ஒப்படர்த்தி 1·19) கணக்கிடவும். V ஆவது பின் சேர்க்கையைப் பயன்படுத்தவும். கணக்கிடுதலுக்குத் தேவையான அடர் அமிலம், காரம் ஆகியவற்றின் ஒப்படர்த்திகளை இங்குக் காணலாம். இப் பட்டியலில் கண்டபடி 1·19 ஒப்படர்த்தியுள்ள HCl அமிலம் ஏறத்தாழ 38% அமிலத்தைக் கொண்டுள்ளது.

விகிதசமம் எடுத்தால்,

100 கி. HCl கரைசலில் 38 கி. HCl உள்ளது.

x ,, ,, ,, 3·6 கி. ,, ,,

$$x = \frac{100 \times 3{\cdot}6}{38} = 9{\cdot}6 \text{ கி.}$$

அமிலத்தின் இந்த எடையைப் பருமனாக மாற்றுவதற்கு அதை அமிலத்தின் ஒப்படர்த்தி கொண்டு வகுக்க (1·19) வேண்டும். கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$V = \frac{9{\cdot}6}{1{\cdot}\ 9} \approx 8{\cdot}1 \text{ மி.லி.}$$

கணக்கிடப்பட்ட 8–9 மி.லி. அடர் HCl ஐச் சிறு அளவை உருளைக் குடுவையில் அளந்தெடுத்துக் காய்ச்சி வடித்த நீரைச் சேர்த்துக் கரைசல் ஒரு லிட்டர் வரும்படி வைத்து நன்றாகக் கலக்கி ஒன்று சேர்க்கவும்.

தரம் பார்த்தல் : கரைசல்களைத் தயாரித்தவுடன் தரம் பார்க்கத் தொடங்கவும். பருமனை அளந்தறிவதற்கு, பியூரெட், பிப்பெட் முதலியவற்றைப்பற்றி முதலில் வாசித்து அறியவும். பியூரெட்டை முதலில் நீரைவிட்டு நன்றாகக் கழுவவும். பிறகு, பியூரெட்டின் உட்பகுதி முழுவதும் HCl கரைசல் படும்படி (அதாவது நனையும்படி) HCl ஐ ஊற்றிச் சுழற்றவும். பிறகு, பியூரெட் முழுவதும் இருக்கும்படி அமிலத்தை ஊற்றி நிரப்பவும். சிறு குவளை அல்லது குடுவையைப் பியூரெட்டின் அடியில் வைத்துத் திருகு மூடியைச் சீராகத் திருப்பி, சிறு காற்றுக்குமிழ் கூடப் பியூரெட்டின் அடித்துவாரத்தில் தங்காதவாறு பார்த்துக் கொள்ளவும்.

ஒரு சுத்தமான கூம்புக் குடுவையையும் நன்கு கழுவிய பிப்பெட்டையும் தயார் செய்யவும். பிப்பெட்டின் உட்பகுதியை போராக்ஸ் கரைசலால் நன்கு நனையும்படி செய்து, 25 மி.லி.

கரைசலைக் கூம்புக்குடுவைக்குப் பிப்பெட்டால் மாற்றவும். பிப்பெட்டைப் பயன்படுத்தும்பொழுது 52ஆவது பிரிவில் கொடுத்த விதிகளைப் பின்பற்றவும். பிப்பெட்டின் நுனியில் தங்கியுள்ள கடைசித் துளி கரைசலை வாயால் ஊதி வெளியேற்றக் கூடாது. நுனியால் கூம்புக் குடுவையின் ஓரத்தைத் தொட்டு அத் துளியையும் சேர்த்துக் கொள்ளவும்.

போராக்ஸ் கரைசலை அளந்தெடுத்த பிறகு, ஒரு துளி அல்லது இரண்டு துளிகள் மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிலைகாட்டியைவிடவும். மற்றொரு கூம்புக் குடுவையில் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும் கரைசலைத் தயாரிக்கவும். அளவு உருளைக்குடுவை கொண்டு 50 மி.லி. நீரை அளந்தெடுத்து, 1–2 துளிகள் மீத்தைல் ஆரஞ்சைச் சேர்த்து, ஒரு துளி அமிலத்தைக் கரைசல் இளஞ் சிவப்புநிறம் பெறும்வரை, சேர்த்து வைத்துக்கொள்ளவும்[1]. பிறகு, பியூரெட்டிலுள்ள HCl கரைசலின் தளமட்டம் பியூரெட்டின் பூஜ்யக் கோட்டைத் தொட்டுக் கொண்டிருக்கும்படி வைக்கவும். போராக்ஸ் கரைசல் உள்ள குடுவையை ஒரு வெள்ளைத் தாளின்மேல், பியூரெட்டுக்கு அடியில் வைத்து, பியூரெட்டிலிருந்து அமிலத்தை விட்டுத் தொடர்ந்து குடுவையில் உள்ள கரைசலைக் குலுக்கிச் சமச்சீராகும்படி செய்யவும். அமிலத்தைவிட்டுக் கொண்டிருக்கும்பொழுது, ஒரு துளி அமிலம் திடீரென மஞ்சள் நிறத்தை இளஞ்சிவப்பு நிறமாக மாற்றும் நிலையைக் காணவேண்டும். அதாவது, ஒப்பிட்டுப்பார்க்கும் கரைசலில் உள்ளதைப் போன்று நிறச்சாயல் வர வேண்டும். முதல் தடவை தரம் பார்க்கும்பொழுதே இந்த நிலையைக் கண்டு கொள்வது கடினம். ஆகவே, சுமார் மி.லி. கூடக் குறையத் தேவையான பருமனை முதலில் கண்டுகொள்ள வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, முதலில் தரம் பார்க்கும் பொழுது, 23 மி.லி. சேர்த்ததும், கரைசல் மஞ்சளாக இருப்பதாகவும், 24 மி.லி. சேர்த்ததும் சிவப்பு நிறமுள்ளதாக மாறுவதாகவும் கொள்வோம். இங்கு அடுத்தபடி தரம் பார்க்கும் பொழுது, முதலில் 23 மி.லி. HCl ஐ போராக்ஸ் கரைசலில் விட்டு விடலாம்[2]. இதற்குப் பிறகு அமிலத்தைச் சொட்டுச்சொட்டாக விடவேண்டும்.

1 HCl இல்லாமலும் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும் கரைசல் தயாரிக்கலாம். தரம் பார்க்கும் கரைசலில் நிகழும் நிறமாற்றங்களைத் தெளிவாக இப் மஞ்சள் நிறக் கரைசல் காட்டும் இருப்பினும், இரு வகையான ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும் கரைசல்களையும் வைத்துக்கொள்வது நல்லது.

2 மீண்டும் ஒருமுறை போராக்ஸ் கரைசலைப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு குடுவையில் விடுவதற்கு முன்பு, அதிலுள்ள கரைசலைக் கீழே கொட்டிவிட்டு, நன்றாகக் கழுவி, பிறகு காய்ச்சி வடித்த நீரால் உள்பக்கம் நனையச் செய்ய வேண்டும். பியூரெட்டிலுள்ள அமிலக் கரைசலின் மட்டம் பூஜ்யக் கோட்டுடன் தொட்டுக் கொண்டிருக்க வேண்டும்.

கரைசலின் நிறம் மாறிவிட்டதா இல்லையா என்ற சந்தேகம் ஏற்பட்டால், பியூரெட்டில் காட்சிப்பதிவு செய்துகொண்டு, பிறகு மேலும் ஒரு துளி அமிலத்தைச் சேர்க்கவும். இப்பொழுது நிற மாற்றம் உண்டானால், மேலும் சேர்த்த ஒரு துளி அதிகமென்று தெரிகிறது. கரைசலும் பளிச்சென்ற சிவப்பு நிறத்துடனிருக்கும். உபரியாகச் சேர்த்த துளி அதிகமென விலக்கவேண்டும்.

ஒரு துளி HCl அமிலத்தைச் சேர்த்தவுடன் நிறமாற்றம் ஏற்படும்பொழுது, பியூரெட்டில் உள்ள அளவை அறிந்து காட்சிப் பதிவு செய்துகொள்ளவேண்டும். பிறைத்தளம் பியூரெட்டில் பொறித்திருக்கும் கோட்டில் சரியாக நின்றி இல்லாவிட்டால், மில்லி லிட்டரில் நூறில் ஒரு பங்கு கணக்கில் உத்தேசமாகக் காட்சிப் பதிவு செய்யவும்.

ஒவ்வொரு முறை காட்சிப்பதிவு செய்யும்பொழுதும் கண் பார்வையின் மட்டமும் பியூரெட்டிலுள்ள திரவத்தின் பிறைத்தளத்தின் அடிமட்டமும் ஒரே மட்டத்தில் இருக்கவேண்டும்.

ஒவ்வொரு தடவையும் பியூரெட்டில் அமிலத்தைப் பூஜ்யக் கோடுவரை நிரப்பி, கூம்புக் குடுவையில் பிப்பெட்டு வழியாக ஒவ்வொரு முறையில் கரைசலை எடுத்து, மூன்று முறையாவது தரம் பார்த்தால்தான் முடிவு திட்பமுள்ளதாயிருக்கும். துல்லியமான முடிவில், ஒரு காட்சிப் பதிவிற்கும் அடுத்துள்ளதற்கும் ஒரு மி.லிட்டரில் நூறில் ஒன்று அல்லது இரண்டு பங்குதான் வேற்றுமை காணப்படும் எப்படி இருப்பினும், 0·1 மி.லிட்டருக்கு மேல் வேற்றுமை இருக்கக்கூடாது. அப்படி வேறுபாடு அதிகமாக இருந்தால், தரம் பார்த்தலை மூன்று காட்சிப் பதிவுகள் ஒத்திசைவாக வரும்வரை மீண்டும் செய்யவேண்டும். காட்சிப் பதிவுகள் மீண்டும் மீண்டும் அதே அளவு கிடைத்தபோதிலும், ஆய்வுக்கூடப் புத்தகத்தில் எழுதி வைக்கவேண்டும்.

HCl கரைசலின் தர அளவைக் கணக்கிடுதல்: கீழ்வரும் எடுத்துக்காட்டைக் கவனிக்கவும். நார்மாலிட்டி 0·09504 கொண்ட 25 மி.லி. போராக்ஸ் கரைசல் பகுதிகளுக்கு 23·40; 23·20; 23·28 மற்றும் 23·20 மி.லி. HCl கரைசல்கள் தரம் பார்க்கையில் தேவைப்படுவதாகக் கொள்வோம். மிக அதிகமான தொகையான 23·40 மி.லி. ஐ விலக்கிவிட்டு மற்ற தொகைகளுக்குச் சராசரி எடுத்தால்,

$$V_{HCl} = \frac{23{\cdot}20 + 23{\cdot}28 + 23{\cdot}20}{3} = 23{\cdot}23 \text{ மி.லி.}$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

HCl-ன் நார்மாலிட்டியை N எனக் குறித்து 55ஆவது பிரிவில் கொடுத்த விதியைப் பயன்படுத்தினால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$23{\cdot}23 \times N = 25{\cdot}00 \times 0{\cdot}09504$$

ஆகவே,

$$N = \frac{25{\cdot}00 \times 0{\cdot}09504}{23.23} = 0{\cdot}1023$$

இவ் வகையில் கண்ட N-ன் மதிப்பு, HCl கரைசலின் அடர்வுத் தன்மையை வெளியாக்கும். பகுப்பாய்வுக் கணக்கீடுகளுக்கு இது போதுமானது. ஆகவே, இந் நிலையில் வேறு எந்தக் கணக்கீடும் தேவையில்லை. HCl கரைசலின் தர அளவும் தேவையானால், நார்மாலிட்டியை, கி.சமான எண்ணால் (36·46 கி.) பெருக்கி, 1000ஆல் வகுக்கவேண்டும்.

$$T_{HCl} = \frac{0{\cdot}1023 \times 36.46}{1{,}000} = 0{\cdot}003729 \text{ கி./மி.லி.}$$

எல்லாக் கணக்கீடுகளும், முடிவைக் கணக்கிடுவதைப் போன்றே நான்கு இலக்க மடக்கை, மற்றும் எதிர் மடக்கை எடுத்துச் செய்யப்படல்வேண்டும். மாறாக, எடுத்துக்கொள்ளவேண்டிய போராக்ஸின் எடையைக் கணக்கிடல், கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு எடுத்துக்கொள்ளவேண்டிய அடர் HCl பருமன் ஆகியவை தோராயமாக எடுத்துக்கொண்டால் போதுமானது. மேலும் இங்கு வரும் தொகைகளை முழு எண்களாகவும் மாற்ற வேண்டும்.

72. ஒரு கரைசலிலுள்ள காரத்தினளவைக் கணக்கிடல் (Determination of Alkali in a Solution)

ஓர் அளவு HCl கரைசலைத் தயாரித்த பிறகு, வெவ்வேறு கரைசல்களிலுள்ள காரங்களின் அளவுகளை, அளவிட்டு விடலாம். அவ்வகையான ஓர் அளவீட்டில், காரக் கரைசலை ஓர் அளவுக் குடுவையிலிட்டு, கோடு வரும்வரை காய்ச்சி வடித்த நீரைவிட்டு நிரப்பி, சமச்சீரான கரைசல் வரும்வரை நன்றாகக் குலுக்கி HCl அளவு கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு என்னென்ன செய்ய வேண்டுமோ அவற்றையெல்லாம் செய்யவேண்டும். அதாவது, வெவ்வேறு 25 மி.லி. பகுதிகளை எடுத்துக்கொண்டு மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்க வேண்டும்[1]. ஒத்திசைவான மூன்று காட்சிப் பதிவுகளின்

1 தரம் பார்த்தலுக்கு எடுத்துக்கொள்ளப்படும் பொழுது, பிப்பெட்டின உள் புறத்தைச் காரக்கரைசல் கொண்டு ஒவ்வொரு முறையும் நனைக்கவேண்டும்.

சராசரியை எடுத்துக்கொள்ளவும் (இம் மூன்றும் சுமார் 0·1 மி.லி. அளவுக்குமேல் வேறுபடக்கூடாது). அளவு தெரியாத கரைசலின் நார்மாலிட்டியையும், தர அளவையும் கணக்கிடவும். மேலும் அளவுக் குடுவையிலுள்ள கரைசலில் உள்ள மொத்த அளவு காரத்தையும் கணக்கிடவும். கணக்கிடும் முறை 56ஆவது பிரிவில் தரப்பட்டிருக்கிறது. Na_2CO_3, K_2CO_3, $Na_2B_4O_7$ போன்ற உப்புக் கரைசல்கள் காரக் குணமுள்ளவை. மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலை காட்டியாகப் பயன்படுத்தி, காரங்களைப் போலவே இக் கரைசல் களையும் அமிலத்துடன் தரம் பார்த்து, உப்புகளை அளவிடு செய்யலாம். ஒரே ஒரு வேறுபாடு என்னவெனில், கி.சமான எடை எண்களை அந்தந்த உப்பிற்குத் தகுந்தாற்போல் கணக் கிட்டு முடிவுகளை அடையவேண்டும்.

73. ஒரே கரைசலிலுள்ள NaOH மற்றும் Na_2CO_3 ஆகியவற்றை அளவிடல் (Determination of NaOH and Na_2CO_3 in the same Solution)

காரக் கரைசல்கள் வாயுமண்டலத்திலுள்ள CO_2ஐ உறிஞ்சி, கார்பனேட்டாக மாறுகின்றன.

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

ஆகவே, NaOH கரைசலில் எப்பொழுதும் சிறிது Na_2CO_3 கலந்திருக்கும். சிலவேளைகளில் கரைசலிலுள்ள NaOH, Na_2CO_3 ஆகியவற்றைத் தனித்தனியே அளவீடு செய்யவேண்டிய தாயிருக்கும். ஆகவே, காரங்களை அளவீடு செய்யும் இரண்டாவது எடுத்துக்காட்டாக, NaOH, Na_2CO_3 கலவையை எடுத்துக் கொண்டோம். இரண்டு முறைகளைக் கையாளமுடியும். ஒரு முறையில் 68ஆவது பிரிவில் காட்டியுள்ளபடி Na_2CO_3 தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் உள்ள இரண்டு சமான நிலைகளைக் கண்டறிதல். இரண்டாவது முறையில் CO_3^{--} அயனிகளை Ba^{++} அயனி கொண்டு வீழ்படிவு செய்த பின்னர், NaOH ஐ அளவீடு செய்தல்.

இரண்டு சமான நிலைகளைக் கண்டறிதல் : 68ஆவது பிரிவில் காட்டியபடி, Na_2CO_3 -ன் தரம் பார்த்தல் வரைகோட்டில் இரண்டு சமான நிலைகள் உள்ள காரணத்தால், ஃபினால்ப்த்தலீனை நிலைகாட்டியாகக் கொண்டு தரம் பார்க்கையிலும், மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கையிலும் இரண்டு வெவ் வேறு முடிவுகள் கிடைக்கின்றன. ஃபினால்ப்த்தாலின் உடனிருக் கையில் கிடைக்கும் முடிவுநிலை, Na_2CO_3 முழுவதும் $NaHCO_3$ ஆக மாற்றமடைந்த நிலையைக் காட்டுகிறது.

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$$

மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலை காட்டியாகக் பயன்படுத்தி Na_2CO_3ஐத் தரம் பார்க்கையில், உப்பு முழுவதும் H_2CO_3 ஆக மாறிய பிறகுதான் நிறம் இளஞ்சிவப்பாக மாறுகிறது.

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow H_2CO_3 + 2NaCl$$

இரண்டு சமன்பாடுகளையும் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்பொழுது Na_2CO_3 ஐ ஃபினால்ப்த்தாலினைப் பயன்படுத்தி HCl உடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது தேவைப்படும் HCl-ன் அளவு (ஒரு மூலக் கூறு), மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கும் பொழுது தேவைப்படும் HCl அளவில் (இரண்டு மூலக் கூறுகள்) பாதிதான் எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, ஃபினால்ப்த்தலீன் பயன்படுத்துகையில் Na_2CO_3-ல் பாதி அளவுதான் தரம் பார்க்கப் படுகிறது என்றும், மீத்தைல் ஆரஞ்சு பயன்படுத்தும் பொழுது முழுவதும் தரம் பார்க்கப்படுகிறது என்றும் தெரிகிறது. இவ்வள வீட்டின் உட்கருத்து இதுதான்.

வழிமுறை ; NaOH, Na_2CO_3 கலவையை ஒரு 250 மி.லி. அளவு குடுவையிலிட்டு, கோடு வரும்வரை, காய்ச்சி வடித்த நீரைவிட்டு நன்ருகக் குலுக்கி, சமச்சீரான கரைசலை உண்டாக் கவும்[1]. நீரில் கார்பன்டை ஆக்சைடு கரைய விடக்கூடாது. இக் கரைசலின் 25 மி லி. ஐப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு அளந்தெடுத்து, 8-10 துளிகள் 0·1% ஃபினால்ப்த்தலீன் நிலைகாட்டியைச் சேர்த்து, அளவறி HCl கரைசலைக் கொண்டு தரம் பார்த்து, ஒரு துளி அமிலம் சேர்த்தவுடன் கரைசல் நிறமற்றதாகும் நிலையில் நிறுத்தவும் பியூரெட் அளவைக் காட்சிப் பதிவு செய்யவும்.

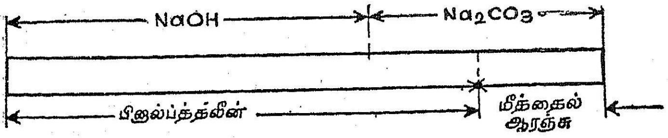
தரம் பார்க்கப்பட்ட கரைசலில் ஒன்று அல்லது இரண்டு துளி மீத்தைல் ஆரஞ்சைச் சேர்க்கவும். கரைசலின் நிறம் மஞ்சளாக மாறும். தொடர்ந்து தரம் பார்த்து, கரைசலின் நிறம் இளஞ்சிவப்பு ஆகும்வரை அமிலத்தைச் சேர்க்கவும். பியூரெட் அளவை மீண்டும் காட்சிப் பதிவு செய்யவும். ஓரிரண்டு முறை திட்பமுடன் தரம் பார்த்த பின்னர், ஒவ்வொரு நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தும்பொழுதும் கிடைத்த காட்சிப் பதிவுகளின் சராசரியைக் கணக்கிடவும்.

கணக்கிடல் : அளவு தெரியாத கரைசலை, ஃபினால்ப்த் தலீனுடன் இருக்க தரம் பார்க்கையில், NaOH முழுவதும் Na_2CO_3-ல் பாதியும் தரம் பார்க்கப்படுகிறது. பிறகு மீத்தைல் ஆரஞ்சைச் சேர்த்துத் தரம் பார்க்கும்பொழுது அடுத்த பாதி

1 அடுத்துவரும் அடிக்குறிப்பையும் பார்க்கவும்.

Na_2CO_3 உம் தரம் பார்க்கப்படுகிறது. இதை 54ஆவது படம் விளக்குகிறது.

ஆகவே, ஃபினைல்ப்த்தலீனைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும் பொழுது பியூரெட்டில் 23·2 மி.லி. உம், மீத்தைல் ஆரஞ்சுடன்



படம் 51. பினைல்ப்த்தலீனையும் மீத்தைல் ஆரஞ்சையும் பயன்படுத்தி NaOH உம் Na_2CO_3 உம் சேர்ந்த கலவையுடன் HCl கரைசலைத் தரம் பார்த்தல்

24·60 மி.லி. உம் கிடைத்தால், பாதியளவு Na_2CO_3 உப்புக்குத் தேவையான HCl அளவு 24·60 — 23·20 = 1·40 மி.லி. ஆகும். Na_2CO_3 முழுவதற்கும் 2 × 1·40 = 2·80 மி.லி. தேவைப்படும். இதன் பொருள் என்னவெனில், NaOH முழுவதையும் தரம் பார்ப்பதற்கு 24·60 — 2·80 = 21·80 மி.லி. HCl தேவைப்படுவது தெரிகிறது.

NaOH ஐயும், Na_2CO_3 ஐயும் நடுநிலையாக்குவதற்குத் தேவையான HCl கரைசலின் பருமனைக் கண்டுகொண்ட பிறகு, கரைசலில் இப்பொருட்களின் அடர்வுகளை எப்பொழுதும்போல் கணக்கிட்டுக் கண்டுகொள்ளவேண்டும். Na_2CO_3 ஐப் பொறுத்துக் கரைசலில் அதன் நார்மாலிட்டி வருமாறு ;

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{0·1023 \times 2·80}{25·00} = 0·01146$$

இங்கு, HCl-ன் நார்மாலிட்டியின் அளவு = 0.1023 ஆகும். ஆகவே, 250 மி.லி. பருமனில் Na_2CO_3-ன் எடை அளவு,

$$= Q_{Na_2CO_3} = 0·01146 \times 53·00 \times 0·25 = 0·1518 \text{ கி.}$$

இதே வகையில் NaOH-ன் நார்மாலிட்டியும், 250 மி.லி.-ல் அதன் எடையளவும் கணக்கிடலாம்.

68ஆவது பிரிவில், கார்பானிக் அமிலத்தின் K_1 மற்றும் K_2 ஆகிய இரு பிரிகை மாறிலிகளின் விகிதம் $(K_1 : K_2)$ 10^4 அளவுக்கும் குறைவாயிருப்பதால், $NaHCO_3$ உருவாவதால் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் சமானநிலை உண்டாகும் pH திருப்பம் கணிசமான அளவுக்குப் பெரிதாக இருக்காது எனக் குறிப்பிட்டோம். ஆகவே, இம் முறையின் திட்பம் ஒப்பிட்டுப்

பார்க்கும் பொழுது (1% அளவுக்கும்) குறைவாகும். திட்பக் குறைவிற்கு மற்றொரு காரணம், கரைசல் வாயுமண்டலத்திலிருந்து CO_2 வாயுவை உறிஞ்சுவதாகும். இதனால், NaOH-ன் ஒரு பாகம் Na_2CO_3 ஆக மாறும். ஆகவே, பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது கீழ்க்கண்ட முன்னெச்சரிக்கைகளைக் கையாளவேண்டும்.

(a) கரைசல்களை நீர்த்தலுக்கு, CO_2 கரைந்திராத நீரைப் பயன்படுத்தவேண்டும்[1].

(b) கரைசலை அளந்தெடுத்த மறுகணமே தரம் பார்த்துவிட வேண்டும்.

(c) ஃபினால்ப்த்தலீனைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கும் முடிவில், $NaHCO_3$ உண்டாகாமல் H_2CO_3 உண்டாவதைத் தடுப்பதற்கு அமிலத்தைச் சீராகச் சேர்க்கவேண்டும்.

(d) கரைசலை மிகவேகமாகக் குலுக்குவதைத் தவிர்க்க வேண்டும். ஏனெனில், இப்படிச் செய்தால் காற்றிலுள்ள CO_2 கரைசலில் கரைந்துவிடும்.

(e) ஃபினால்ப்த்தலீனைச் சுமார் 8 முதல் பத்துத் துளிகள் வரை சேர்க்கவேண்டும். ஏனெனில், இந் நிலைகாட்டி குறைவாயிருப்பின், சமான நிலைவருவதற்கு முன்பே கரைசல் நிறமற்றதாகிவிடும். ஏனெனில், இந் நிலைகாட்டி CO_2 அளவு குறைவாயிருக்கும்போது எளிதில் நிறமாற்றமடையும்.

இம் முறையின் திட்பம் குறைவாயிருப்பினும், கரைசலில் கார்பனேட்டு அளவு ஹைட்ராக்சைடு அளவைவிடக் குறைவாயிருந்தால், பயனுள்ள வகையில் கையாளலாம்.

CO_3^{--} அயனிகளை வீழ்படிவாக்கல் முறை: சென்ற முறையைவிட மேலான துல்லியமுடைய இம் முறையில் அளவு தெரியாத கரைசலில் இரண்டு பகுதிகள் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். ஒரு பகுதியை மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தி HCl உடன் தரம் பார்க்கவேண்டும். மற்றொரு பகுதியில் $BaCl_2$-ஐச் சேர்த்து CO_3^{--} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்யவேண்டும். வீழ்படிவான $BaCO_3$ஐ வடிகட்டி விடாமல் கரைசலை ஃபினால்ப்த்தலீன் நிலைகாட்டி துணைகொண்டு தரம் பார்க்கவேண்டும்[2]. முதல்

1 CO_2ஐ நீக்குவதற்கு, நீரைக் கொதிக்க வைக்கவேண்டும். சோடாச் சுண்ணாம்பு கொண்ட குழாய் கொண்டு மூடிய குடுவையில் CO_2 புகாதபடி, நீரைக் குளிரவைக்க வேண்டும்.

2 பினால்ப்த்தலீனுக்குப் பதிலாக மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தினால், NaOH மட்டுமல்லாமல் $BaCO_3$ உம், HCl உடன் வினைபடும். ஏனெனில், மீத்தைல் ஆரஞ்சு உடனிருக்கையில் முடிவுநிலை அமிலத்துவமுள்ளதாயிருக்கும்.

தடவை தரம் பார்க்கும்பொழுது NaOH, Na_2CO_3 முழுவதற்கும் தேவையான HCl பருமன் (V_1) அளவு கிடைக்கிறது. இரண்டாவதாக, NaOH ஐ மட்டும் நடுநிலையாக்கத் தேவைப்படும் HCl-ன் பருமன் (V_2) அளவு கிடைக்கிறது. இரண்டு பருமன்களுக்குமுள்ள வேறுபாடு (V_1-V_2), Na_2CO_3ஐ நடுநிலையாக்க தேவைப்படும் HCl பருமன் அளவாகும்.

வழிமுறை: NaOH, Na_2CO_3 கலவைக் கரைசலை, 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையிலிட்டு, CO_2 நீக்கிய நீரால் கோடுவரை நிரப்பிச் சமச்சீராகக் குலுக்கிவிடவும். வசதியான அளவு (25 மி.லி.) பிப்பெட்டால் அளந்தெடுத்து[1], ஒன்று அல்லது இரண்டு துளி மீத்தைல் ஆரஞ்சு சேர்த்து, அளவறி HCl கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். துல்லியமாகத் தரம் பார்த்தலை இரண்டு மூன்று தரம் மீண்டும்மீண்டும் செய்து, சாரசரி அளவைப் பதிந்து கொள்ளவும்.

பிறகு 25 மி.லி. கரைசலைப் பிப்பெட்டால் அளந்தெடுத்து, 8 முதல் 10 மி.லி. வரை 1 *N* $BaCl_2$ கரைசலையும், 8 முதல் 10 துளி வரை ஃபினால்ப்தலீனையும் சேர்க்கவும். வீழ்படிவான $BaCO_3$ஐ வடிகட்டாமல், HCl கரைசலுடன் சீராகக் கலக்கிவிட்டுக் கொண்டே தரம் பார்க்கவும். சிவப்புநிறம் முழுவதும் மாறியவுடன் நிறுத்தவும். ஓரிரண்டு முறை மீண்டும் செய்துவிட்டு ஒத்த தான அளவுகளின் சாராசரியைப் பதிந்துகொள்ளவும்.

கணக்கிடல்: மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கும்பொழுது, சாரசரி 24·42 மி.லி. HCl தேவைப்படுவதாகக் கொள்வோம். ஃபினால்ப்தலீனைப் பயன்படுத்தும் பொழுது 20·16 மி.லி. தேவைப்படுவதாகக் கொள்வோம். (CO_3^{--} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்த பிறகு). இரண்டாவதாகக் காட்டி இருக்கும் பருமன் NaOH கரைசலை நடுநிலையாக்கத் தேவைப்படும் HCl கரைசலின் பருமனாகும். ஆகவே, Na_2CO_3 ஐ நடுநிலையாக்கப் பயன்படும் HCl-ன் பருமன் $24·42-20·6 = 4·26$ மி.லி. HCl கரைசல் ஆகும். முதல் முறையில் சொல்லியபடியே, 250 மி.லி. கரைசலிலுள்ள NaOH, Na_2CO_3 அளவுகளைக் கண்டு கொள்ளலாம்.

74. வன்னீரின் தன்மையை அளந்தறிதல் (Determination of the Hardness of Water)

நீரின் வன்மைத்தன்மை அதில் கரைந்திருக்கும் கால்சியம் மற்றும் மக்னீஷியம் உப்புகளைப் பொறுத்திருக்கும். சில வேளை

1 55ஆவது பிரிவைப்பார்க்கவும்.

களில் இரும்பு உப்பும் இருக்கும். கார்பனேட்டு வன்மை என்றும் நிலைவன்மை என்றும் இரு பிரிவுகள் உண்டு.

கார்பனேட்டு வன்மை என்பது, கால்சியம், மக்னீஷியம் பைகார்பனேட்டுகளால் $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ உண்டாவதாகும். இவ் வுப்பினைக் கொண்ட நீரைக் கொதிக்கவைத்தால், நடுநிலை உப்புகள் வீழ்படிவாகும் வகையில் இவை சிதைந்து, வன்மைத்தன்மை நீங்கிவிடுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக,

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

ஆகவே, கார்பனேட்டு வன்மையைத் தற்காலிக வன்னீர் எனக் கூறுவது வழக்கம்[1]. நீரைக் காய்ச்சும்பொழுது உண்டாகும் வீழ்படிவுதான் நீர்க் கொதிகலன்கள், கெட்டில்கள் ஆகியவற்றில் உண்டாகும் கொதிகலச் செதில்கள் ஆகும்.

நிலை வன்னீர் என்பது, கால்ஷியம் மக்னீஷியம் ஆகிய உலோகச் சல்பேட்டுகள் கரைந்திருக்கும் நீருக்குப் பெயர் ஆகும்.

கார்பொனேட்டு வன்மைக்கு எதிராக, நிலைவன்மை என்பதை நீரைக் கொதிக்கவைப்பதால் நீக்க முடியாது. நீரின் நிலைவன்மை, தற்காலிக வன்மை இரண்டும் சேர்ந்தது நீரின் மொத்த வன்மை எனப் பெயர்பெறும். முன்னால், நீரின் வன்மைத் தன்மையை வன்மை அளவுப்படியில் குறிப்பிடுவது வழக்கம்.[2] இது சோவியத் யூனியனில் ஃவேரூர் அடிப்படையில் கொடுக்கப் படுகிறது. அதாவது, ஒரு லிட்டர் நீரில் கரைந்து நிற்கும் கால்ஷியம், மக்னீஷியம் ஆகிய உலோகங்களின் உப்புகளின் மில்லி கிராம் சமான அளவுகள், வன்மைத் தன்மையைக் குறிக்கப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

அமிலத்துவ முறைகளைக் கொண்டு கார்பொனேட்டு மற்றும் நிலைவன்மைத் தன்மைகளை அளக்கும் வழிகள் கீழே கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன.

நீரின் வன்மையை அளக்க அமிலத்துவ முறையுடன்கூட அணைவு அளவியல் முறையும் பரவலாகப் பயன்படுகிறது. இம் முறை 116 ஆவது பிரிவில் விவரிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

1 கார்பனேட்டு வன்மையும், தற்காலிக வன்மையும் ஒரே பொருளுடையவை அல்ல. ஏனெனில், நீரைக் கொதிக்கவைக்கும் பொழுது வன்மைத்தன்மை குறைவதன் காரணம், $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ ஆகியவை சிதைந்து விடுவதால் மட்டுமன்றி வெப்ப நிலையேற்றத்தால் $CaSO_4$-ன் கரைதிறன் குறைவதும் ஆகும்.

2 வன்மைத்தன்மையின் அளவுப்படி என்பது, 100 மி.லி. நீரில் உள்ள கால்ஷியம், மக்னீஷிய உப்புகளுக்குச் சமானமான அளவு CaO அளவை மில்லிகிராம்களில் குறிப்பதாகும்.

கார்பனேட்டு வன்மையை அளத்தல்: மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகக் கொண்டு குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள நீரை, HCl உடன் தரம் பார்த்தால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2\uparrow$$
$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O + 2CO_2\uparrow$$

வழிவகை: 50 அல்லது 100 மி.லி. பருமனுள்ள பிப்பெட்டைக் கொண்டு 100 அல்லது 200 மி.லி. நீரை அளந்தெடுத்து இரண்டு அல்லது மூன்று துளிகள் மீத்தைல் ஆரஞ்சைச் சேர்த்து, அளவறி HCl கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். தரம் பார்த்தலை இரண்டு மூன்று தடவை மீண்டும்மீண்டும் செய்து ஒத்திசைவாகக் கிடைக்கும் முடிவுகளுக்குச் சராசரி எடுக்கவும்.

கணக்கிடுதல்: 200 மி.லி. நீருக்குச் சராசரி 10·13 மி.லி. 0·1023N HCl தேவைப்படுவதாகக் கொள்வோம். இந்த அளவானது, $10·13 \times 5 = 50·65$ மி.லி. 1 லிட்டர் நீருக்குப் பொருத்தமான அளவாகும். ஒரு லிட்டர் HCl கரைசலில் 0·1023கி. சமான எடை அளவு உள்ளதாகையால் 1 மி.லி. கரைசலில் 0·1023 மில்லிகிராம் சமான எடை அளவு இருக்கும். ஆகவே, $0·1023 \times 50·65$ மில்லிகிராம் சமான எடைகள் HCl கரைசல், ஒரு லிட்டர் நீரில் உள்ள $Ca(HCO_3)_2$ மற்றும் $Mg(HCO_3)_2$ ஆகிய உப்புகளைத் தரம் பார்த்தலுக்குத் தேவை எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, இதே அளவுதான் ஒரு லிட்டர் நீரில் உள்ள மொத்த உப்பின் மில்லிகிராம் சமான எடையளவு ஆகும்.

ஆதலால், நீரின் கார்பனேட்டு வன்மையாவது,

$x = 0·1023 \times 50·65 = 5·181$ மி.கி. சமான எடை/லிட்டர்.

நிலைவன்மைவய அளவிடல்: அளவறி Na_2CO_3 கரைசலை உபரியாகச் சேர்த்துக் கால்ஷியம் மற்றும் மக்னீஷியம் கார்பொனேட்டுகளை வீழ்படியச் செய்து, நீரின் நிலைவன்மையை அளப்பது வழக்கம், வீழ்படிவாகிய கார்பொனேட்டுகளை வடிகட்டிவிட்டு, உபரியாகவுள்ள Na_2CO_3 கரைசலை மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தி HCl கரைசலுடன் தரம் பார்த்து, Ca மற்றும் Mg உப்புகளை வீழ்படிவு செய்வதற்குத் தேவையான Na_2CO_3 கரைசலின் பருமனை இரண்டு தரம் பார்த்த முடிவுகளின் வேறுபாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம். இம் முடிவிலிருந்து வன்மைத் தன்மையை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

Na_2CO_3 கரைசலைச் சேர்த்த பிறகு, கரைசலைக் கொதிக்க விட்டு ஆவியாக்கி நீரைப் போக்கினால், $Ca(HCO_3)_2$ மற்றும் $Mg(HCO_3)_2$ ஆகிய உப்புகள் முழுவதும் சிதைந்து கார்பனேட்டு களாக மாறுகின்றன. ஆகவே, இம் முறை முழுவன்மை அளவைக் கொடுக்காமல், நிலைவன்மையை மட்டும் அளக்கிறது[1].

வழிமுறை : ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்தில் 100 மி.லி. நீரை பிப்பெட்டால் அளந்தெடுத்து, பியூரட்டிலிருந்து குறிப்பிட்ட அளவு 0·1 *N* Na_2CO_3 கரைசலைச் (10–25 மி.லி.) சேர்க்கவும். கலவையைக் கொதிக்கவைத்து உலர்த்தவும். உலர்ந்த படிவில் 15–20 மி.லி. நீரைச் சேர்த்து[2] (நீரில் CO_2 இருக்கக்கூடாது) எஞ்சியுள்ள Na_2CO_3ஐக் கரைக்கவும். கரையாத கசடாகிய $MgCO_3$ மற்றும் $CaCO_3$ ஐ, வடிகட்டிவிட்டுக் கசடை இரண்டு மூன்று தடவை நன்கு கழுவி, கழுவு நீரையும் வடிநீரையும் தரம் பார்த்தலுக்குத் தயாராக வைக்கவும்.

கழுவி முடிந்ததும், வடிநீரில் 1–2 துளிகள் மீத்தைல் ஆரஞ்சைச் சேர்த்து HCl உடன் தரம் பார்க்கவும்.

இப்பொழுது Na_2CO_3 மற்றும் HCl ஆகியவ கரைசல்களின் சமானமான பருமன்களுக்குள்ள தொடர்பை அளவிடவும். இதைச் செய்வதற்கு, அளவிடலுக்குத் தேவையான பருமன் Na_2CO_3ஐப் பியூரெட்டிலிருந்து ஒரு குடுவையில் அளந்துவிட்டு, மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாக வைத்து HClஉடன் தரம் பார்க்கவேண்டும்.

கணக்கிடுதல் : அளவீட்டுக்கு, 20 மி.லி Na_2CO_3 எடுத்துக் கொள்வோம். கால்ஷியம் மற்றும் மக்னீஷியம் உப்புகளுடன் வினைபுரிந்து எஞ்சிய Na_2CO_3ஐத் தரம் பார்க்கும்பொழுது 16·48 மி.லி. 0·102 *N* HCl தேவைப்படுவதாகக் கொள்வோம். மேலும், 20 மி.லி. Na_2CO_3 ஐத் தனியே தரம் பார்க்கும்பொழுது 19·16 மி.லி. அளவறி HCl தேவைப்படுவதாகக் கொள்வோம். ஆகையால், 100 மி லி. நீரில் உள்ள நிலைவன்மையைக் கொடுக்கும் கால்ஷியம் மற்றும் மக்னீஷிய உப்புகளுக்குச் சமான அளவாக $19·16 - 16·48 = 2·68$ மி லி. 0·1023 *N* HCl கரைசல் எனத் தெரிகிறது. இதன் மதிப்பு 26·8 மி.லி HCl/லிட்டர் நீர் என்று

1 நீரில் முதலில் HCl ஐச் சேர்த்து பைகார்பனேட்டுகளைக் குளோரைடுகளாக மாற்றினால், மொத்த வன்மையைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் அளக்கலாம். மொத்த வன்மையை, கார்பனேட்டு அளவையும் நிலைவன்மை அளவையும் கூட்டி அளவிடுவது வழக்கம்.

2 CO_2 கரைந்த நீர், கார்பனேட்டு உப்புகளைக் கரைக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

தெரிகிறது. முன்பு முடிவு செய்த மாதிரி பார்த்தால், வன்மைத் தன்மையின் அளவு 'x',

$x = 0{\cdot}1023 \times 26{\cdot}8 = 2{\cdot}7416$ மி.லி. சமான அளவு/லிட்டர் என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

75. அளவறி NaOH கரைசலைத் தயாரித்தல் (Preparation of Standard NaOH Solution)

பல அமிலக் கரைசல்களை அளவிடுவதற்கு மற்றொரு அளவறி கரைசலைத் தயாரிக்கவேண்டும். அதாவது, NaOH கரைசல் NaOH கரைசலைத் தயாரித்தல் காற்றிலிருந்து உறிஞ்சப்பட்ட CO_2 உடன்தான் அனேகமாக எப்பொழுதும் NaOH கரைசல் செயல்படும். 68ஆவது பிரிவில் பார்த்தபடி இங்கு இஃது ஒரு விரும்பத்தகாத பொருள் ஆகும். ஏனெனில், இஃது உடனிருக்கையில் ஃபினுல்ப்த்தலீன் மற்றும் மீத்தைல் ஆரஞ்சைக் கொண்டு ஓரே அமிலத்தைத் தரம் பார்த்தால் இரண்டு வகையான முடிவுகள் கிடைக்கும்.

சோடியம் கார்பொனேட்டை விலக்கிவிட வேண்டும்.[1] இதற்கு எளியமுறை, $BaCl_2$ கரைசலைச் சேர்த்து, கார்பொனேட்டாக வீழ்படிவு செய்வதாகும்.

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

NaOH கரைசலைத் தயாரிக்கும் முறை வருமாறு: NaOH துண்டுகளை ஒரு குவளையிலிட்டு, இரண்டு மூன்று முறை சுத்தமான நீரால் கழுவவும். ஒவ்வொரு தடவையும் கழுவிய நீரை வெளியே கொட்டிப் புதிதாக நீரைச் சேர்க்கவும். NaOH துண்டின் வெளிப்பக்கத்தில் படிந்து நிற்கும் Na_2CO_3 அனேகமாக முழுவதும் விலக்கப்பட்டுவிடும். அதற்காகவே பயன்படும் சாமணத்தைக் கொண்டு, கழுவிய NaOH துண்டுகளை முன்பே சமன்படுத்தப்பட்ட சதாரணத் தராசுத் தட்டின்மேலுள்ள கடிகாரக் கண்ணாடி, அல்லது மூக்குக் குவளைக்கு (துண்டுக் காகிதம் அன்று) மாற்றவும். பிறகு, விரைவாகத் தேவையான NaOH துண்டுகளை நிறுத்து எடுக்கவும். ஒரு லிட்டர் $1N$ சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுக்கு 4 கி. NaOH துண்டுகள் தேவைப்படும். NaOH துண்டுகளுடன் நீரும், Na_2CO_3 உம் சேர்ந்திருப்பதால் சுமார் 4·5 கி. எடுத்துக்கொள்ளவும்.

1 இருப்பினும், கரைசலை, மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகக் கொண்டு மட்டும் தரம் பார்ப்பதாயிருந்தால் (அதாவது எளிதில் மின்பகா அமிலங்களை அளவிடவில்லை எனில்) Na_2CO_3 எவ்விதத் தடங்கலும் விளைவிப்பதில்லையாதலால் விலக்க வேண்டியதில்லை.

நிறுத்து முடித்ததும், NaOH துண்டுகளை. அளவு உருளைக் குடுவை வழியாக நீரைச் சேர்த்து ஒரு லிட்டர் கரைசல் தயாரிக்கவும்.

கரைசலுடன் சில மி.லி. $BaCl_2$ கரைசலைச் சேர்க்கவும். வீழ்படிவு உண்டாவதைப்படிய விடவும். வீழ்படிவாதல் முற்றுப் பெற்று விட்டதா[1] என அறயவும். தெளிந்த கரைசலை ஒரு வடி குழாய் வழியாக வேறொரு பாத்திரத்திற்கு மாற்றவும்.

$BaCl_2$ கரைசலை உத்தேசமாகச் சேர்ப்பதற்குப் பதிலாக தயாரித்திருக்கும் வங்காரக் கரைசலிலுள்ள Na_2CO_3-ன் அளவை, அளவீடு செய்து கண்டு பிடிப்பது நலம் (73ஆவது பிரிவு). கரைசலிலுள்ள Na_2CO_3-ன் நார்மாலிட்டியைக் கண்ட பிறகு வீழ்படிவு செய்வதற்குத் தேவையான $2N$ $BaCl_2$ கரைசல் எவ்வளவு என எளிதில் கணக்கிட்டுவிடலாம். ஆகவே, Na_2CO_3-ன் நார்மாலிட்டி 0·01 என்றால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்,

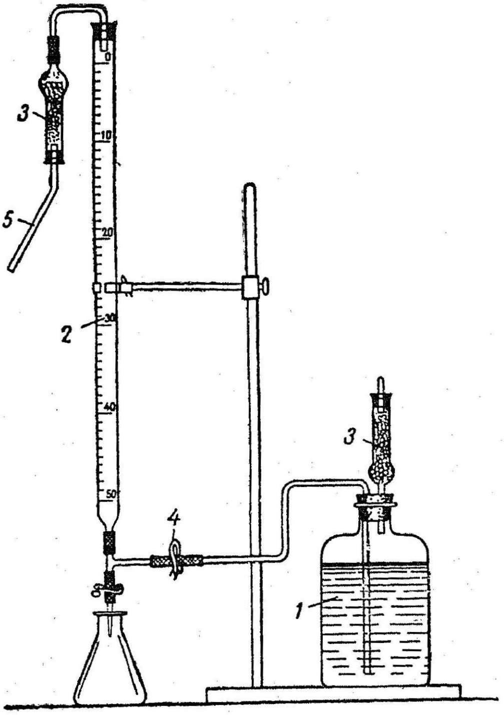
$$2 \times x = 1{,}000 \times 0{\cdot}01$$

ஆகவே, $x = 5$மி.லி முன்பு விவரித்தபடி, வீழ்படிவாக்கும் பொருளை ஒன்றரை மடங்கு எடுத்துக்கொண்டால்தான் வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெற்றதாகும்.

இவ் வகையில் தயார் செய்த NaOH கரைசலை, காற்றிலிருந்து CO_2ஐ உறுஞ்சிவிடாமல் பாதுகாக்கவேண்டும். மாணவரால் தயார் செய்யக்கூடிய 55ஆவது படத்தில் காட்டிய தனிச் சிறப்புள்ள கருவியைத் தரம் பார்த்தலுக்குப் பயன் படுத்தவேண்டும். 1 எனக் குறிக்கப்படும் குடுவையின் வாயையும் 2 எனக் குறித்திருக்கும் பியூரெட்டின் வாயையும், சோடாச் சுண்ணும்பால் நிறைக்கப்பட்ட தனிச்சிறப்புள்ள உறிஞ்சு குழாய்களால் மூடிவிடவேண்டும். சோடா சுண்ணும்பு CO_2 வாயுவை உறிஞ்சி NaOH உடன் கலக்காமல் தடுத்துவிடும். 3 எனக் குறிக்கப்படும் குழாய்களைச் சோடாச் சுண்ணும்பால் நிரப்பிய பிறகு, அவற்றின் வாய்களில் சிறிது பஞ்சு வைத்து அடைத்து வைக்கவேண்டும். பிறகு, குறுகிய குழாய்களைச் சோடாச் சுண்ணும்புக் குழாய் வாய்களில் செருகிவைக்கவேண்டும்.

1 தெளிந்த ஓரிரு மி.லி. கரைசலுடன் H_2SO_4 ஐச் சேர்க்கவும். $BaSO_4$ வீழ்படிவு (கலங்கல் உண்டானால், Ba^{++} அயனிகள் கரைசலில் மிகுதியாக உள்ளன எனத் தெரிகிறது. அதாவது, கரைசலிலுள்ள CO_3^{--} அயனிகள் முழுவதும் விலக்கப்பட்டுவிட்டன எனத் தெரிகிறது.

பியூரெட்டை நிரப்புவதற்கு 4 எனக் குறிக்கும் இடுக்கியைத் திறந்து, 5 எனக் குறிக்கப்படும் துளை வழியாகக் காற்றை உறிஞ்சவும். பியூரெட் நிறைந்தவுடன், இடுக்கியை மூடிவிட்டு



படம் 55. கடுங்காரங்களுடன் தரம் பார்க்கப் பயன்படும் கருவி.
(1) குடுவை; (2) பியூரெட்; (3) உறிஞ்சும் குழாய்;
(4) பிடிப்பு ஊக்கு; (5) கண்ணாடிக்குழாய்.

எப்பொழுதும்போல் பியூரெட்டைப் பயன்படுத்தவும். முன்பு, 31 (a) என்ற படத்தில் காட்டியபடி, வங்காரத்தைத் தரம் பார்ப்பதற்குச் சற்றுச் சிக்கலான பொறியைப் பயன்படுத்தலாம்.

அளவிடுதல் : NaOH கரைசலை, HCl கரைசலுடனாவது அல்லது அடிப்படை அளவிடும் பொருளான ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடனாவது தரம் பார்த்து அளவீடு செய்யலாம்.

NaOH கரைசலை HCl கரைசல் கொண்டு அளவீடு செய்தல் : 25.00 மி.லி. NaOH கரைசலைப் பியூரெட்கொண்டு அளந்தெடுத்து

1–2 துளி மீத்தைல் ஆரஞ்சைச் சேர்த்து, எப்போதும் போல், இளஞ்சிவப்பு நிறம் வரும்வரை HCl உடன் தரம் பார்க்கவும்.

திட்பமுள்ள தரம் பார்த்தலை இரண்டு மூன்று தடவை திரும்பத் திரும்பச் செய்து, HCl உடைய நார்மாலிட்டி மற்றும் பருமன் ஆகியவற்றிலிருந்தும் NaOH உடைய பருமனிலிருந்தும் NaOH உடைய நார்மாலிட்டியைக் கணக்கிடவும். இம் முறை துரிதமானதும் எளிதானதுமான போதிலும், HCl ஐ அளவீடு செய்யும்பொழுது உண்டாகும் பிழை முழுவதும் இந்த முடிவைப் பாதிக்கும்.

ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் (அல்லது ஸக்ஸினிக் அமிலம்) அளவிடுதல் : போராக்ஸ் அமிலத்தை அளவிடுதல் போன்று 250 அல்லது 200 மி.லி. அளவுக் குடுவையில், சுமாராக 0·1 *N* அடர்வுள்ள அமிலத்தைத் தயார் செய்யவும். அமிலங்களின் வாய்பாடுகள் முறையே $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $H_2C_4H_4O_4$ எனக் கொண்டு, எவ்வளவு எடை ஈர் உப்பு மூல அமிலம் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். எனக் கணக்கிட்டு எடுத்துக் கொள்ளவும். இரண்டும் எளிதில் மின்பகா அமிலங்களாகையால், ஃபினால்ப்த் தலீனை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தவேண்டும். இந்த நிலை காட்டி கார்பானிக் அமிலத்துடன் இருக்கும்பொழுது நுண்ணிய வேறுபாட்டிற்குட்படுமாதலால், CO_2 இல்லாத நீரைக்கொண்டு அமிலக் கரைசல்களைத் தயார் செய்யவேண்டும்.

கரைசலைத் தயாரித்த பிறகு, நன்றாகக் குலுக்கவும். கரைசலின் தர அளவு மற்றும் நார்மாலிட்டியைக் கணக்கிடவும்.

இப்பொழுது தேவையான அளவு (25மி.லி.) கரைசலை அளந்து ஒரு கூம்புக் குடுவையிலிட்டு, 8 முதல் 10 துளிகள்வரை பினால்ப்த்தலீனைச் சேர்த்து, NaOH கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். காரக் கரைசலைச் சேர்த்தவுடன் தோன்றும் இளஞ் சிவப்பு நிறம், கலக்கியவுடன் மறையும். அமிலம் முழுவதும் நடுநிலையாக்கப்பட்டவுடன், நிலைத்து நிற்கும் இளஞ்சிவப்பு நிறம் உண்டாகும். காற்றிலிருந்து CO_2ஐக் கரைசல் உறிஞ்சுவதால் இந்த நிறமும் சீக்கிரமாக மறைந்துவிடும். கடைசித்துளி NaOHஐச் சேர்த்துச் சுமார் 30 வினாடிகளாவது இளஞ் சிவப்பு நிறம் நிலைத்து நின்றால், அந் நிலையை முடிவு நிலை எனக் கொள்ளவும்.

எப்பொழுதும் போல் முதல் தரம் பார்த்தல் 1மி.லி. அளவுக்குச் சுமாரானதாகும். இதைத் தொடர்ந்து மூன்று திட்ப

முள்ள தரம் பார்த்தலைச் செய்யவேண்டும். மூன்று காட்சிப் பதிவுகளின் சராசரியை எடுக்கவும் (ஒன்றுக்கொன்று 0·1மி. லிட்டருக்கு மேல் வேறுபடக்கூடாது). தரம் பார்த்தலில் கிடைத்த பரும அளவுகளிலிருந்து NaOH-ன் நார்மாலிட்டியைக் கணக்கிடவும். இதற்கு, ஆக்ஸாலிக் அல்லது ஸக்ஸினிக் அமிலத்தின் நார்மாலிட்டியையும் பயன்படுத்தவும்.

முதல்முறையில் கண்ட பிழை இங்கு உண்டாகாது. ஒவ்வொரு தடவையும் அளவிடுகையில் உண்டாகும் பிழைகள் முடிவில் கூட்டுத்தொகையாக அமையாது. இக் காரணத்தால், இம் முறை மேலும் நம்பகமானதாகும். எச்சரிக்கையாகச் செய்தால் இரு முறைகளும் அனேமாக ஒரே முடிவைக் கொடுக்கும். இரண்டுககும் வேறுபாடு கணிசமாக இருந்தால், முறையில் பிழை உண்டானதாகக் கொள்ளவேண்டும்.

76. அமிலங்களை அளவிடல் (Determination of Acids)

ஓர் அளவறி கரைசல் கிடைத்தால், கரைசல்களில் உள்ள அமிலங்களை அளவிடலாம். அமிலம் எளிதில் மின்பகுபடுவதா யிருப்பின், HCl ஐயும் NaOH ஐயும் தரம் பார்க்கும்பொழுது பயன்படுத்தப்பட்ட மீத்தைல் ஆரஞ்சை இங்கும் பயன்படுத்தி, முடிவை அடையலாம். காரக் கரைசலை அமிலக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது, ஒரு துளி சேர்த்தவுடன் நிலைகாட்டி யின் நிறம் இளஞ்சிவப்பாக மாறும்பொழுது நிறுத்தவும். NaOH கரைசலில் Na_2CO_3 இல்லாமலிருந்தால், ஃபினால்ப்த்தலீனை நிலைகாட்டியாகக் கொண்டும் தரம் பார்ககலாம். ஆனால், இங்குக் காரத்தை அமிலத்துடன் சேர்க்கவேண்டும்.

எளிதில் மின்பகா அமிலங்களைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது ஃபினால்ப்த்தலீனைத்தான் பயன்படுத்தவேண்டும். மீத்தைல் ஆரஞ்சு அன்று. NaOHஐ, ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் அளவிடுதல் போன்றே இங்கும் வழிமுறை அமைகிறது. அமிலத்தைக் காரத்துடன் தரம் பார்க்கையில், இளஞ்சிவப்பு நிறம் சுமார் 30 விநாடிகள் மாறாமல் இருக்கையில், காட்சிப்பதிவு செய்ய வேண்டும்.

H_3PO_4 போன்ற அமிலத்தைக் காரக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது, NaH_2PO_4 வரும்வரை, மீத்தைல் ஆரஞ்சும், Na_2HPO_4 வரும்வரை ஃபினால்ப்த்தலீனும் பயன்படுகின்றன. முதல்முறையில் H_3PO_4-ன் சமான அளவு M எனவும் இரண்டாவது முறையில் $M/2$ எனவும் தெரிகிறது.

அடர் அமிலக் கரைசலின் அளவைக் காண்பதற்குக் குறிப்பிட்ட அளவு அமிலத்தைப் பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுத்தெடுத்து[1] 0·1 N கரைசல் கிடைக்கும்படியாக 250 மி.லி. குடுவையில் தயாரிக்கவும். அடர் கரைசல்களை மூடி உள்ள சீசாக்களில் நிறுக்கவேண்டும். மிக எச்சரிக்கையாக நிறுக்க வேண்டும். 50 அல்லது 100 மி.லி. நீரைக் கொண்ட அளவுக் குடுவைக்கு நிறுக்கப்பட்ட மாதிரிக் கரைசலைப் புனல் வழியாக ஊற்றவேண்டும். நிறுக்கும் பாட்டிலையும் புனலையும் பல தடவை நீரைவிட்டுக் கழுவி அளவுக் குடுவையில் இட்டுக் கோடு வரும் வரை நீரால் நிரப்பி நன்கு குலுக்கவேண்டும். தேவையுள்ள பகுதியை அளந்தெடுத்துக் காரக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்க வேண்டும்.

நீர்த்த அமிலக் கரைசலின் நார்மாலிட்டியும், அளவுக் குடுவையிலுள்ள கரைசலில் கரைந்து நிற்கும் மொத்த அளவு அமிலத்தையும், தரம் பார்த்தலில் கிடைத்த முடிவிலிருந்து கணக்கிடலாம். மாதிரிப் பொருளின் எடையில் சதவிகிதத்தில் முடிவைக் கொடுக்கலாம்.

77. அமோனிய உப்புகளில் உள்ள அமோனியாவை அளவிடல் (Determination of Ammonia in Ammonium Salts)

அமோனிய உப்புகளிலுள்ள அமோனியாவை அளவிடுவதற்கு நடுநிலையாக்கல் முறையைப் பயன்படுத்தலாம். இருப்பினும் அமோனிய உப்புகளை நேரடியாகக் காரங்களுடன் தரம் பார்க்க முடியாது. ஏனெனில், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் திருப்பம் கிடையாது (49ஆவது படம்). ஆகவே, சுற்றி வளைத்துச் செல்லுகிற முறையைக் கையாளவேண்டும். எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கும் முறையும், இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் முறையும் இவ்வகையில் சேர்ந்தவை. இவற்றை ஒவ்வொன்றாகக் கவனிப்போம்.

எஞ்சியதைத் தரம் பார்த்தல் முறை : பலவழிகளில் இவ்வளவிடலைச் செய்யலாம். இங்கு விவரித்திருக்கும் முறை மிக எளிதானது. ஆனால், மிகவும் துல்லியமானது எனச் சொல்ல முடியாது.

வழிமுறை : முன்னர் விவரித்த அளவீடுகளில் பிப்பெட்டுகளைப் பயன்படுத்தியதற்கு மாறாக, இங்குத் தனித்தனியான முறைகள் பயன்படுகின்றன. ஒரு தரம் பார்க்கும் குடுவையில் சுமார்

1 அமிலத்தின் ஒப்படர்த்தியிலிருந்து தேவையான எடையைக் கணக்கிடலாம். HCl கரைசலைத் தயாரிப்பதற்குக் கொடுத்த காரணங்கள் இங்கும் பொருந்தும்.

0·15 கி. NH_4Cl ஐப் பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுத்தெடுக்கவும். சுமார் 50–60 மி.லி. நீரில் கரைக்கவும். உபரியாக இருக்கக்கூடிய பரும அளவுள்ள அளவறி NaOH கரைசலை ஒரு பியூரெட் வழியாக அளந்தெடுத்து ஊற்றிக் கலவையை நன்கு சூடுகாட்டவும். அமோனியா வாயு முழுவதும் சமன்பாட்டில் காட்டியபடி வெளியேறும்வரை சூடுகாட்ட வேண்டும்.

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + NH_3 \uparrow$$

கொதிக்கும் கரைசலிலிருந்து வெளிவரும் ஆவியில் $Hg_2(NO_3)_2$ கரைசலில் நனைத்த வடிதாள் துண்டைக் காட்டினால் கறுநிறமாக மாறாதவரை சூடுகாட்டிக் கொண்டிருக்கவேண்டும்[1].

இந்த நிலையில் கரைசலைக் குளிரவிட்டு, உபரியாகவுள்ள காரக் கரைசலை: அளவறி HCl உடன் மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாக வைத்துத் தரம் பார்க்கவும்.

கணக்கிடல் : 40 மி·லி. 0·09964 *N* NaOH கரைசல் எடுத்துக் கொண்டதாகக் கொள்வோம். எஞ்சிய காரத்துக்கு 14·60 மி.லி. 0·1023 *N* HCl தேவைப்படுவதாகக் கொள்வோம். முதலில் தரம் பார்த்தலில் பயன்பட்ட HCl கரைசலுக்குச் சமானமான அளவு (*V*) NaOH பருமனைக் கணக்கிடுவோம். சமன்பாட்டின் படி,

$$V \times 0{\cdot}09964 = 14{\cdot}60 \times 0{\cdot}1023$$

ஆகவே,

$$V = \frac{14{\cdot}60 \times 0{\cdot}1023}{0{\cdot}09964} = 14{\cdot}96 \text{ மி.லி.}$$

எடுத்துக்கொண்ட 40 மி.லி. NaOH கரைசலில் 40·00–14·96 = 25·04 மி·லி. கரைசல், NH_4Cl உடன் வினைபுரிந்துள்ளது தெரிகிறது. ஒரு லிட்டர் 0·09964 *N* NaOH கரைசலில், 0·09964 கி. சமான எடையளவு NaOH உள்ளமையால், 25·04மி.லி. கரைசலில்,

$$\frac{0.09964 \times 25{\cdot}04}{1{,}000}$$ கி. சமான அளவு NaOH உள்ளது.

[1] காகிதம் கருப்பாவதற்குக் காரணம், $Hg_2(NO_3)$ உம், NH_3 உம் வினைபுரிவதாகும்.

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = \left[O \langle {}^{Hg}_{Hg} \rangle NH_2 \right] NO_3 + 2Hg + 3NH_4NO_3$$

பொருள்கள் சமான எடை அளவுகளில் செயல்படுவதால் நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட மாதிரியில் உள்ள NH_4Cl-ன் எடையளவும் இதே சமான எடை அளவுதான் எனத் தெரிகிறது. சமன்பாட்டில் ஒவ்வொரு NaOH மூலக்கூறு அழிவிற்கும் ஒவ்வொரு NH_3 மூலக்கூறு உண்டாகும். ஆகவே, NH_3-ன் கிராம் சமான எடை = M = 17·03 கி. ஆகவே, மாதிரியிலுள்ள NH_3-ன் அளவு கீழ்வருமாறு.

$$Q_{NH_3} = \frac{0{\cdot}09964 \times 25{\cdot}04 \times 17{\cdot}03}{1{,}000} = 0{\cdot}04248 \text{ கி.}$$

இந்த அளவு அமோனியாவை எடுத்துக்கொண்ட மாதிரிப் பொருளின் எடையில் சதவீதமாகக் கொடுக்கவும். இம்முறையின் திட்பம் ஒத்திட்டுப் பார்க்கும்பொழுது குறைவாகும். ஏனெனில், NaOH ஐக் கண்ணுடிப் பாத்திரத்தில் கொதிக்க வைக்கும்பொழுது, ஓர் அளவு NaOH கண்ணுடியைக் கரைத்து விடுவதால், NaOH-ன் அளவு குறையும். அதிக திட்பமுள்ள முறையாவது:- காரத்தைச் சேர்த்துக் கொதிக்கவைக்கையில் வெளியான அமோனியாவை HCl-ல் கரைத்துக் கணக்கிடுவது ஆகும்.

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$$

எஞ்சிய அமிலத்தை மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகக் கொண்டு காரத்துடன் தரம் பார்த்துக் கண்டு கொள்ளலாம்.[1] முந்திய முறையில் விவரித்தபடி, வினையில் பயன்பட்ட HCl-ன் அளவை இரு அளவுகளின் வேறுபாட்டிலிருந்து கண்டு கொள்ளலாம்.

இம்முறையைப் பயன்படுத்தித் தாவரம், பிராணிகள் முதலியவற்றிலிருந்து கிடைக்கும் பொருளிலும், பொதுவாக அங்ககப் பொருளிலும் உள்ள நைட்ரஜன் அளவைக் காணலாம். ஒரு நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட மாதிரிப் பொருளை, அடர் H_2SO_4 உடனும் (ஒப்படர்த்தி 1·84) ஒரு வினை வேகமாற்றி (எடுத்துக்காட்டாகப் பாதரசம்) யுடனும் சூடுசெய்யவேண்டும். அங்ககப் பொருள் CO_2 வாசவும், H_2O ஆகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டு, அதிலிள்ள நைட்ரஜன் $(NH_4)_2SO_4$ ஆகவும் மாறுகின்றன. உபரியாக அடர் வங்காரக் கரைசலைச் சேர்த்துக், கொதிக்க வைத்து NH_3 வாயுவை விலக்கி, எப்பொழுதும்போல் அளவிடலாம்.

1 ஃபினுல்ப்த்தலீனை இங்குப் பயன்படுத்த முடியாது. ஏனெனில் கரைசலில் NH_4Cl இருப்பதால், சமான நிலையில் அதற்கு அமிலக் குணம் உண்டாகும்.

இடப்பெயர்ச்சி முறை : இம் முறையில், NH_4Cl போன்ற பொருளை நேரடியாக NaOH போன்ற அளவறி கரைசலுடன் தரம் பார்க்க முடியாதாகையால், அப் பொருள் HCl போன்ற வேறொரு பொருளாக இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டுத் தரம் பார்க்கப்படுகிறது. நாம் எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் எடுத்துக் காட்டில் NH_4Cl கரைசலுடன் CH_2O ஃபார்மலின்) கரைசலைச் சேர்த்து இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படுகிறது. கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கும்.

$$4NH_4Cl + 6CH_2O \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6H_2O$$

$(CH_2)_6N_4$ என்ற இவ் வினையில் உண்டான சேர்மத்தின் பெயர் உரோட்ரோப்பின் (ஹெக்ஸாமெத்திலீன் டெட்ரமீன்) ஆகும். இவ் வினையில் உண்டான HCl, முதலில் எடுத்துக்கொண்ட NH_4Cl க்குச் சமானமாகும். ஆகவே, HCl ஐ, NaOH உடன் தரம் பார்த்தவுடன், NH_4Cl-ன் அளவைக் கணக்கிடலாமாகையால், NH_3-ன் அளவும் தெரியும். இம் முறை வசதியானதோடுகூடத் துல்லியமான முடிவையும் கொடுக்கும்.

வழிமுறை : சுமார் 0·15 கி. NH_4Cl ஐத் துல்லியமாக நிறுத்தெடுத்து, 25 மி.லி நீரில் கரைத்து, 40% ஃபார்மலினில் 5 மி.லி. சேர்த்து (ஃபார்மலினை முதலில் NaOH சேர்த்து நடுநிலையாக்கி விடவேண்டும். ஏனெனில், ஃபார்மலினில் ஃபார்மிக் அமிலம் மாசாக இருக்கும். அவ் வமிலத்தை நடுநிலையாக்காவிடின், முடிவில் சற்றுக் கூடுதலான விடை கிடைக்கும். நடுநிலையாக்குவதற்கு, ஃபினால்ப்தலீனை நிலைகாட்டியாகக் கொண்டு இளஞ்சிவப்பு நிறம் வரும்வரை காரக்கரைசலை ஊற்றவேண்டும்)[1]. பிறகு 2–5 துளிகள்வரை 1% ஃபினால்ப்தலீன் கரைசலைச் சேர்க்கவும்[2].

கலவையைச் சில நிமிடங்கள் விட்டுவைக்கவும். பிறகு அளவறி NaOH கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். கடைசித் துளி இளஞ்சிவப்பு நிறத்தை உண்டாக்கி, அந் நிறம் 30 வினாடிகள் நிலைத்து நிற்கும் நிலையை முடிவுப் புள்ளியாகக் கொள்ளவும்.

1 ஃபார்மல்டிஹைடுக்கும், அமோனிய உப்புகளுக்கும் நிகழ்வது ஒரு மீள் வினையாகும். இவ் வினை முற்றுப்பெற ஒரு திசையில் முழுவதும் நடைபெற, வினையில் உருவான அமிலம் முழுவதும் நடுநிலையாக்கப்படவேண்டும். ஃபினால்ப்தலீன் உடன் கொண்டு தரம் பார்த்தல் இதைச் செய்யமுடியும். மீத்தைல் ஆரஞ்சு அல்லது மீத்தைல் ரெட் போன்ற நிலைகாட்டியைக் கொண்டு தரம் பார்த்தால், முடிவுப் புள்ளி, கரைசல் அமிலத்துவமுள்ளதாக இருக்கும்பொழுதே கிடைத்து விடுவதால், வினை முற்றுப் பெறுவதில்லை.

2 ஃபார்மலினில் அநேகமாக ஃபார்மிக் அமிலம் மாசுப்பொருளாகக் காணப்படுமாகையால், அதை நடுநிலையாக்காவிடின், பிழைபட்ட முடிவு கிடைக்கும். நடுநிலையாக்குவதற்கு ஃபினால்ப்தலீன் உடனிருக்க, வெளிர் சிவப்பு நிறம் வரும் வரை காரக் கரைசலைச் சேர்க்க வேண்டும்.

கணக்கிடல் : முதல் முறையில் கணக்கிட்டபடியேதான் இங்கும் கணக்கிடல்வேண்டும். வினைக்குத்தேவையான NaOH-ன் கிராம் சமான எடை அளவை, NaOH-ன் நார்மாலிட்டி மற்றும் பயன்படுத்தப்பட்ட பருமனளவு ஆகியவற்றிலிருந்து கணக்கிடவும். இந்த மதிப்பு, HCl-ன் கிராம் சமான எடை அளவுக்குச் சமம் ஆகும். ஆகையால், NH_4Cl மற்றும் NH_3 ஆகியவற்றிற்கும் சமம் ஆகும். இம் முடிவை NH_3-ன் கிராம் சமான எடை எண்ணால் (17.30 கி.) பெருக்கி எடுத்துக்கொண்ட மாதிரிப் பொருளின் சதவீதத்தில் முடிவான விடையைக் கொடுக்கலாம்.

வினாக்களும், உத்திக்கணக்குகளும்:

1. ஒப்படர்த்தி 1·4 உள்ள NHO_3 கரைசலில் எவ்வளவு பருமன் எடுத்தால் 5 லிட்டர் 0·1*N* கரைசல் தயாரிக்கலாம்?

விடை: உத்தேசமாக 34 மி.லி.

2, 4 *N* சல்ஃபூரிக் அமிலம் உள்ளது. இதிலிருந்து 0·1 *N* கரைசல் எப்படித் தயாரிக்கலாம்?

3. ஓர் அடர்வு சல்ஃபூரிக் அமில மாதிரிக் கரைசலின் துல்லியமான எடையிலிருந்து, $H_2SO_4^-$ன் தர அளவை ஏன் கணக்கிட முடிவதில்லை?

4. 200மி.லி. அளவுக் குடுவையும், 50மி.லி. பிப்பெட்டும் உள்ளன. மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்த வேண்டும். 0·1 *N* H_2SO_4 கரைசலை அளவிடுவதற்கு எவ்வளவு Na_2CO_3ஐ எடுத்துக்கொள்ள வேண்டுமெனக் கணக்கிடவும்.

விடை: சுமாராக 0·53கி.

5. மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தி 0·5000கி. Na_2CO_3ஐ 200மி.லி. அளவுக் குடுவையில் கரைத்த கரைசலில் 50மி.லி. கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது 24மி.லி. H_2SO_4 தேவைப்பட்டது. இந்த H_2SO_4 கரைசலின் நார்மாலிட்டியையும் தர அளவையும் கணக்கிடவும்.

விடை: $N = 0{\cdot}09826$; T = 0·004819 கி./மி.லி.

6. பியூரெட்டையும் பிப்பெட்டையும் அவற்றைப் பயன்படுத்தும் கரைசல்களால் உள்பாகத்தை ஏன் நனைக்கவேண்டும் என்பதை விளக்கவும். தரம் பார்க்கும் கரைசலைக் கொண்டு கூம்புக் குடுவையின் உள்பாகத்தை நனைக்கலாமா?

7. பிப்பெட்டு முறையால், 0·1 N KOH கரைசலை அளவிடுவதற்கு எவ்வளவு சக்ஸினிக் அமிலம் $H_2C_4H_4O_4$ தேவை எனக் கணக்கிடவும். 250மி.லி. அளவுக் குடுவையும் 24மி.லி. பிப்பெட்டும் பயன்படுத்தப்படவேண்டும். எந்த நிலைகாட்டி பயன்படும்?

விடை: 1·5கி.

8. 0·1495கி. $H_2C_4H_4O_4$ அமிலத்தைக் கரைத்த கரைசலைத் தரம் பார்க்கையில் 25·5மி.லி. KOH கரைசல் தேவைப்படுகிறது. KOH கரைசலின் நார்மாலிட்டி மற்றும் தர அளவு ஆகியவற்றைக் கண்டுபிடிக்கவும்.

விடை: $N = 0{\cdot}1005$; $T = 0{\cdot}005637$ கி./மி.லி.

9. 25மி.லி. 0·1040 N NaOH கரைசல் தரம் பார்க்கும் பொழுது 25·45 மி.லி. HNO_3 தேவைப்படுகிறது. ஒரு லிட்டர் அளவுக் குடுவையில் 9·7770கி. அடர் HNO_3ஐக் கோடுவரை நீர்க்கப்பட்டது. அடர் HNO_3-ன் சதவீதத்தைக் கணக்கிடவும்.

விடை: 65·85%

10. ஃபினால்ப்த்தலீன் நிலைகாட்டியாகக் கொண்டு H_3PO_4ஐத் தரம் பார்க்கையில். 0·2000N NaOH-ல் 25·50 மி.லி. தேவைப்படுகிறது. H_3PO_4-ன் எடையைக் கொடுத்திருக்கும் பருமனில் கணக்கிடவும். கணக்கிடும்பொழுது, முதலில் பயன்படுத்தப்பட்ட கி. சமான எடையளவு NaOHஐக் காணவும்.

விடை: 0·2499 கி.

11. கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் H_3PO_4 கரைசலில் உள்ள அமிலத்தின் எடையைக் கணக்கிடவும். மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகக் கொண்டு இவ் வமிலத்தை NaOH உடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது 0·2000N NaOH கரைசலில் 25·50 மி.லி. தேவைப்படுகிறது. இக் கணக்கைச் செய்யுமுன், T_{NaOH/H_3PO_4} அளவைக் கண்டுபிடிக்கவும்.

விடை. 0·4998கி.

12. கடையில் வாங்கிய மாதிரிப் பொருளான பொட்டாஷில் உள்ள KOH மற்றும் K_2CO_3 ஆகியவற்றின் எடைகளை அளவிடவும். அப் பொருளை நீரில் கரைத்து, 0·09500N HCl கரைசலுடன் தரம் பார்க்கையில் கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் கிடைத்தன. மீத்தைல் ஆரஞ்சு உடனிருக்கையில் 25·80மி.லி. உம், ஃபினால்ப்த்தலீன் உடனிருக்கையில் 25·80மி.லி. உம் கிடைத்தன.

விடை: 0·0446கி. K_2CO_3 மற்றும் 0·1013கி. KOH.

13. Na_2CO_3 உம் $NaHCO_3$ உம் கொண்ட கரைசலில் 25மி.லி.-ஐத் தரம் பார்த்ததில், ஃபினுல்ப்த்தலீனை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தும்பொழுது 0·1200*N* H_2SO_4-ல் 9·46மி.லி.உம் 24·86மி லி. மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்தும் பொழுதும் கிடைத்தன. 250மி.லி. கரைசலில் Na_2CO_3; மற்றும் $NaCO_3$ ஆகியவற்றின் எடைகளைக் காணவும்.

விடை: 1·203கி. Na_2CO_2; 0·5989கி. $NaHCO_3$.

14 கீழ்க்கண்ட தரம் பார்த்த மூன்று முடிவுகளையும் கொண்டு, கொடுத்திருக்கும் கரைசலில் KOH, K_2CO_3 மற்றும் $KHCO_3$ ஆகிய மூன்றில் எப்பொருள் கரைந்திருக்கிறது எனக் கூறவும். (a) ஃபினுல்ப்த்தலீன், மீத்தைல் ஆரஞ்சு ஆகிய இரண்டிற்கும் ரே அளவு HCl பருமன் தேவைப்படுகிறது (b) ஃபினுல்ப்த்தலீன் கொண்டு தரம் பார்க்கும்பொழுது தேவைப்பட்டதைப் போன்று இரண்டு மடங்கு பருமன் HCl தேவைப்படுகிறது. (c) கரைசல் ஃபினுல்ப்த்தலீனுடன் காரமாகச் செயல்படவில்லையானுல் மீத்தைல் ஆரஞ்சுடன் தரம் பார்க்கலாம்.

15. 'எஞ்சிய கரைசலைத் தரம் பார்த்தல்' என்பதை விளக்குக.

16. ஒரு மாதிரி $CaCO_3$ ஐ 50 மி.லி. 0·2000*N* HCl கரைசலுடன் செயல்படவிட்டு, எஞ்சிய HCl கரைசலைத் தரம் பார்க்கும் பொழுது 10 மி.லி. NaOH தேவைப்படுகிறது. 24 மி.லி. NaOH கரைசலுக்கு 25 மி.லி. HCl தேவை. மாதிரியிலுள்ள $CaCO_3$-ன் எடை என்ன?

விடை: 0·3962 கி.

17. 100 மி.லி. வன்னீருக்கு, 0·09000*N* HCl-ல் 5·00 மி.லி. தேவைப்பட்டால், நீரின் கார்பனேட்டு வன்மையைக் கணக்கிடவும்.

விடை: 4·50 மி.கி. சமானஎடை/லிட்டர்.

18. 100 மி.லி. வன்னீருடன் 10 மி.லி. 0·1100*N* Na_2CO_3 ஐச் சேர்த்துக் கொதிக்கவைத்து ஈரமில்லாமல் காய்ச்சி, நீரைவிட்டுக் கரைத்து எஞ்சியதைத் தரம் பார்த்ததில் 6·20 மி.லி. 0·1000*N* HCl தேவைப்படுகிறது. வன்னீரில் நிலைவன்மைப் படியளவைக் கணக்கிடவும்.

விடை: 4·80 மி.கி. சமான எடை/லிட்டர்.

19 ஒரு மாதிரி மக்னீஷியநாடா 50 மி.லி. 0·5200*N* HCl-ல் கரைக்கப்பட்டது; மிஞ்சிய HCl ஐத் தரம் பார்க்கும்பொழுது

15 மி.லி. 0·2000*N* NaOH தேவை. மக்னீஷிய உலோக நாடாவின் எடை என்ன?

விடை: 0·2795 கி.

20. மக்னீஷிய அயனிகளை அளவிடுகையில், $MgNH_4PO_4$ ஆக வீழ்படிவு செய்யப்பட்டது. வீழ்படிவை வடிகட்டிக் கழுவி 50மி லி. HCl கரைசலில் கரைக்கப்பட்டது. கீழ்க்கண்ட வினை நிகழ்ந்தது.

$$MgNH_4PO_4 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + NH_4H_2PO_4$$

எஞ்சிய அமிலத்தை மீத்தைல் ஆரஞ்சை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கப்பட்டது. NaOH-ன் பருமன் 15·5 மி.லி. 25 மி லி. HCl கரைசலுக்கு, 22·5 மி.லி. காரம் தேவைப் படுவதானால் மக்னீஷிய அயனி Mg^{++} களின் எடையைக் கணக்கிடவும்.

விடை: 0·0362 கி.

21. கடைச்சரக்கான $(NH_4)_2 SO_4$-ல் உள்ள NH_3ஐ அளவிடும் பொழுது, 1·6160 கி. உப்பு 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையில் கரைக்கப்பட்டது. இக் கரைசலில் 25 மி.லி. உடன் அடர் NaOH ஐச் சேர்த்துக் கொதிக்கவைத்து வெளியான அமோனியா அளவறி H_2SO_4-ல் உறிஞ்சப்பட்டது, எஞ்சிய H_2SO_4 கரைசல் NaOH உடன் தரம் பார்க்கப்பட்டது. அமோனியாவை உறிஞ்ச 40 மி லி. 0·1020 NH_2SO_4 பயன்படுத்தப்பட்டது. எஞ்சிய HClஐத் தரம் பார்க்கும் பொழுது 17 மி லி. 0·0960*N* NaOH தேவைப் படுகிறது. அப்படியானால், $(NH_4)_2 SO_4$-ல் அமோனியாவின் சதவீத அளவைக் கணக்கிடவும்

விடை: 25·79%

22. 0·8880 கி. அங்ககப் பொருளில் உள்ள நைட்ரஜன் அடர்கந்தக அமிலத்தைவிட்டு $(NH_4)_2SO_4$ ஆக மாற்றப்பட்டது. அமோனியம் சல்ஃபேட்டு, அடர் காரக்கரைசலைவிட்டுக் கொதிக்க வைத்து அமோனியாவை விலக்கி 0·1200N H_2SO_4-ல் 50 மி.லி. கரைசலில் உறிஞ்சப்பட்டது. எஞ்சிய H_2SO_4 கரைசலுக்கு 12 மி.லி. 0·09800N NaOH தேவைப்பட்டது. அங்ககப் பொருளில் உள்ள நைட்ரஜனின் சதவீத அளவு என்ன?

விடை; 7·61%

23. ஓர் எஃகு மாதிரியில், 1000 கி. எடையளவை HCl-ல் இட்டுச் சூடுகாட்டி அதிலுள்ள டங்ஸ்டனை HNO_3 உடன் கொதிக்க

வைத்து ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து H_2WO_4 ஆக மாற்றி. அளவீடு செய்யப்பட்டது. கரைசலை நீரைவிட்டு வளாவி, வீழ்படிவான H_2WO_4ஐ வடிகட்டி, நன்ருகக் கழுவி 40 மி,லி. அளவறி NaOH கரைசலில் கரைக்கப்பட்டது. எஞ்சிய NaOHஐ ஃபினுல்ப்த் தலீனை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கும்பொழுது 18மி.லி. HNO_3 தேவைப்பட்டது. ஒரு மி.லி. HNO_3 உம் 1·02 மி.லி. NaOH கரைசலும் சமானமானவையாகும். T_{NAOH}/W = 0 001020 கி/மி.லி. எனக் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறதெனில், எஃகில் உள்ள டங்ஸ்டனின் சதவீதத்தைக் கணக்கிடவும்.

விடை: 2·21%

7. ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஆக்ஸிஜனிறக்க முறைகள் ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவியல்

(Oxidation-Reduction Methods - Oxidimetry)

78. ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களும்-வினையின் திசையும் (Oxidation Potentials and Reaction-Direction)

தரம் பார்க்கும் வினையில் குறிப்பிட்ட அயனிகள் பிரிகையடையாத எளிதில் மின்பகாப் பொருள்களாக (நீர், அசட்டிக் அமிலம் போன்றவை) மாறுவது; அல்லது வீழ்படிவு உண்டாவது போன்ற மாற்றங்களையுடைய, நடுநிலையாக்கல் மற்றும் வீழ்படிவாக்கல் முறைகளைப் போலல்லாமல், ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவியலில் எலக்ட்ரான்கள் இடம் மாற்றப் பெறும் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகள் செயல்படுகின்றன[1]. இவ்வகையான வினையில் ஆக்ஸிஜனேற்றச் செயலி எலக்ட்ரானைப் பெற்று ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படுகிறது. அதே போன்று ஆக்ஸிஜனிறக்கச் செயலி எலக்ட்ரானைப் பிரிந்து ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யப்படுகிறது. இவ்வகையில் எலக்ட்ரான்கள் பரிமாறிக் கொள்வதால் பொருத்தமுள்ள அணுக்களுக்கும் அயனிகளுக்கும் இணைதிறன் மாற்றம் உண்டாகும். ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட அயனி, அல்லது அணுவின் இணைதிறன் கூடும். அதே போன்று ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்பட்ட அயனி, அல்லது அணுவின் இணைதிறன் குறையும். எடுத்துக்காட்டாக, Fe^{++} அயனி Fe^{+++} அயனியாக மாறுவது Cl^- அயனி Cl_2 மூலக் கூறுக மாறுவது, மற்றும் Cu அணு Cu^{++} அயனியாக மாறுவது,

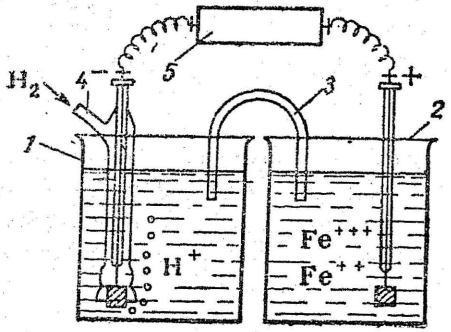
1 ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகளைப்பற்றிய சமீபகால கருத்தான எலக்ட்ரான் இடமாற்றக் கருத்து L. பிஸார்ஷ்வெஸ்க்கி அவர்களால், 1910–14 இல் கொடுக்கப்பட்டது.

இவையாவும் ஆக்ஸிஜனேற்றங்கள். ஏனெனில், இம் மூன்று இடங்களிலும் அணு அல்லது அயனியினுடைய இணைதிறன் கூடுகிறது (+2 இருந்து + 3; — 1 இருந்து 0; 0 இருந்து + 2).

ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்கச் செயலிகள் ஒன்றுக்கொன்று அவற்றின் வலிமையில் வேறுபடுகின்றன. அதாவது, அவற்றின் வேதிவினை வலிவுகளில் வேறுபடுகின்றன. வலிய ஆக்ஸிஜனேற்றிகள் எலக்ட்ரான்களைக் கவர்வதில் பெரிதும் முனைகின்றன. ஆகவே, அவை பல ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளிடமும் குறிப்பாக வலிமையற்றவைகளிடமும்கூட (அதாவது எலக்ட்ரானைச் சிறிது கஷ்டத்துடன் வெளியிடும் பொருள்களிடம்கூட) எலக்ட்ரான்களை விலக்கிக் கவர்ந்து விடுகின்றன. இதற்கு மாருக, வலிமையற்ற ஆக்ஸினேற்றச் செயலிகளுக்கு எலக்ட்ரான்களைத் தம் வயப்படுத்தும் பண்பு குறைவு. ஆகவே, அவை வலிமையுள்ள ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளைத்தான் (அதாவது, எலக்ட்ரான்களை எளிதில் வெளிவிடும் பொருட்கள்) ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யமுடியும் ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஆக்ஸிஜனிறக்க வினை செயல்படும் திசையை நிர்ணயிக்க, அவ் வினையில் ஈடுபடும் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்கச் செயல்களில் பண்புகளை அளவிட்டுத் தெரிந்துகொள்ள வேண்டும். இவ் வகையான ஒரு பண்பு ரெட் - ஆக்ஸ் மின்னழுத்தம் ஆகும். பண்பறி பகுப்பாய்வுகளைப் பார்க்கும்பொழுது ஆக்ஸிஜனேற்ற மினனழுத்தக் கருத்தைப்பற்றிப் பார்த்தோம். இங்கு, அதாவது அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் அதன் முக்கியத்துவம் மேலும் அதிகமாகிறது. ஆகவே, அதை விரிவாக ஆராய்வோம்.

ஓர் உலோகக் கம்பியை நீரிலாவது அல்லது நீர்க்கரைசலிலாவது அமிழ்த்தி வைத்தால், உலோகத் தண்டிலிருந்து உலோக எதிர் அயனிகள் கரைசலுக்குள் புகுந்து, கரைசலுக்கு நேர்நிலை மின்னாற்றலையும் உலோகத தண்டிற்கு எதிர்நிலை மின் ஆற்றலையும் உண்டாக்குகின்றன (இருமின் அடுக்கு). ஆகையால், உலோகத் தண்டிற்கும் கரைசலுக்கும் இடையில் மின்னழுத்தச் சரிவு உண்டாகிறது. இதற்கு எதிரான போக்கு, அதாவது, கரைசலிலிருந்து உலோகத் தண்டிற்கு எதிர் அயனிகள் மாறுவதும் உண்டு. இங்கு, கரைசல் எதிர் மினனாற்றலைப் பெற்று (ஏனெனில் உலோகத் தண்டிற்குப் பக்கத்தில் ஏராளமான நேர் அயனிகள் இருப்பதால்) விடும். உலோகத்தண்டு நேர் மின்னாற்றலைப் பெற்று விடும். இதன் முடிவு மின்னழுத்தச் சரிவு உண்டாவது. ஆனால், இங்கு முன்னால் உள்ளதைப் போலல்லாமல் எதிர்க் குறியுள்ள மின்னாற்றல் உண்டாகிறது.

கரைசலுக்கும் உலோகத்தண்டிற்குமுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாட்டை அளப்பது மிகக் கடினம் ஆனால், முன்னால் பண்பறி பகுப்பாய்வில் பார்த்தபடி இரண்டு பொருள்களுக்கு இடையேயுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாட்டை அவற்றை ஒரு கால்வின் மின்கலமாக மாற்றினால் அளக்கலாம். எந்த மின்கலமும் இரண்டு அரை மின்கலங்களால் ஆனது. ஒவ்வோர் அரை மின்கலமும் ஒவ்வோர் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க இணையாகும். அதாவது, சர்ச்சைக்குள்ளாகி இருக்கும் வேதித் தனிமம்-அல்லது அயனியினுடைய ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க உருவங்களாகும்.



படம் 56. Fe+++/Fe++ என்ற அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தை அளவிடும் கருவி

(1,2) கண்ணாடி பாத்திரங்கள்;
(3) மின்பகு பொருள் பாலம்;
(4) ஹைட்ரஜன் வாயுக்குழாய்;
(5) மின்னழுத்தமானி.

ஒரு தனிமத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை, அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற உருவத்தில் உயர்ந்துள்ளது. (Fe^{+++}; Cl_2^-; MnO_4^-).[1] ஆக்ஸிஜனிறக்க உருவத்தில் குறைந்துள்ளது. (Fe^{++}; Cl^-; Mn^{++})[1]. ஒவ்வோர் ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஆக்ஸிஜனிறக்க இணையின் ஆக்ஸிஜனேற்ற உருவமும் ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றியாகும். அதே போன்று ஒவ்வோர் ஆக்ஸிஜனிறக்க உருவமும் ஓர் ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகும். ஓர் இணையில் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு ஆக்ஸிஜனேற்றி வலிமையுள்ளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு ஆக்ஸிஜனிறக்கி வலிமையற்றதாகும். மற்றும் எதிரெதிரானதும் உண்மையாகும். எடுத்துக்காட்டாக, Cl_2 ஒரு வலிமை பொருந்திய ஆக்ஸிஜனேற்றியானால், அதன் பொருள் என்னவெனில், அதன் அணுக்கள் எலக்ட்ரானைக் கொள்வதற்கு ஆர்வமுடன் இருக்கின்றன என்பதாகும். அதாவது (Cl^-) அயனிகளாக மாறுவதற்குத் துடித்துக் கொண்டிருக்கின்றன எனப் பொருள்படும். உண்மை இப்படி இருக்க Cl^- அயனி எலக்ட்ரான்களின்மேல் மிக வலிமை

1 வெவ்வேறு தனிமங்கள் மற்றும் அயனிகள் ஆகியவற்றின் இணை திறனை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்பொழுது, அவற்றின் குறிகளைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டுமெனப் பார்த்தோம். எடுத்துக்காட்டாக, (Cl_2)-ல குளோரினின் இணை திறன் (O) என்பது (Cl^-) அயனியின் இணைதிறனை (—1) ஐ விட அதிகம்.

யாக பிடிப்பு வைத்திருப்பதாகக் கொள்ளவேண்டும். அதாவது, ஒரு வலிமையற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகும். இதே போன்று; Sn^{++} அயனி சற்று வலிமையுள்ள ஆக்ஸிஜனிறக்கியாதலால், அதாவது எலக்ட்ரான்களை எளிதில் வெளிவிட்டு Sn^{++++} அயனியாக மாறும். ஆகையால், Sn^{++++} அயனி, எளிதில் எலக்ட்ரான் களைக் கொள்ளாதாகையால், அஃது ஒரு வலிமையற்ற ஆக்ஸிஜனேற்றியாகும்.

நடைமுறையில் பார்த்தால், தனியானதும் துல்லியமானதும் சுலபப்பற்றதுமான ஆக்ஸிஜனேற்றி அல்லது ஆக்ஸிஜனிறக்கி என ஒன்றும் கிடையாது என்பது தெரியும். அவற்றின் கரைசல்களில் முறையே அவற்றின் ஆக்ஸிஜனிறக்க அல்லது ஆக்ஸிஜனேற்றப் பொருள்கள் கட்டாயமாக உள்ளன என்பது தெரியும். எடுத்துக் காட்டாக, ஆக்ஸிஜனிறக்கி Fe^{++} அயனிகளுடன் அவற்றிலிருந்து உண்டான Fe^{+++} அயனிகளும் இருப்பதால், சிறிது ஆக்ஸிஜ னேற்றக்குணமும் அக் கரைசலுக்கு இருக்கும். ஆக்ஸிஜனேற்றி களான Cl_2, MnO_4^- போன்றவை மிகச் சிறிய அளவாயிருந்த போதிலும் நிச்சயமாக ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளான Cl^- அயனி Mn^{++} அயனி ஆகியவற்றை உடன் கொண்டிருக்கும்.

ஆகையால்தான் Fe^{+++}/Fe^{++}, MnO_4/Mn^{++} போன்ற வற்றின் ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஆக்ஸிஜனிறக்க இணைகளின் ரெட் ஆக்ஸ் மின்னழுத்தங்கள் எனக் கூறுவது மிகவும் பொருத்தமான தாகும். அதை விடுத்துத் தனிப்பட்ட ஆக்ஸிஜனேற்றிகள் அல்லது ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளின் மின்னழுத்தங்கள் எனப் பேசுவது அர்த்த மில்லை. பல வகையான இணைகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத் தங்களைச் செய்முறையில் அளவிடும்பொழுது அவற்றின் மதிப்பு கள் ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஆக்ஸிஜனிறக்கச் செயலிகளின் அடர்வுகளை மட்டும் பொறுத்திராமல், இம் மதிப்புகளின் விகிதத்தையும் பொறுத்திருப்பது தெரிகிறது. ஒத்துக்கொள்ளக்கூடிய முடிவு கிடைக்கவேண்டுமென்றால், பொதுவாக இரு வகைகளின் அடர்வு மதிப்புகளைச் சமமாக வைத்து, விகிதம் ஒன்றாக இருக்கும்படி அமைக்கவேண்டும். இச் சூழ் நிலைகளில் அளந்தெடுத்த ஆக்ஸிஜ னேற்ற மின்னழுத்த மதிப்புகளை, ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தங்கள் எனக் குறிப்பிடுவது வழக்கம். அதை E_0 என்னும் குறியால் சுட்டலாம். ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத் தங்களை அளவிடும்பொழுது சர்ச்சைக்கிடமில்லாத முடிவுகள் கிடைக்குமானால், வெவ்வேறு ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க இணைகளை ஒரே நியம இணையுடன் ஜோடி சேர்த்து அளவிட வேண்டும். நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனை இதற்குப் பயன்படு

கிறது. H_2 வாயு, ஒரு வாயு மண்டல அழுத்தத்திலும், H^+ அயனியின் அடர்வு 1 கி. அயனி/லிட்டர் அளவிலும் உள்ள $2H^+/H_2$ என்ற இணை, இங்கு மின் முனையாகப் பயன்படுகிறது. 56ஆவது படத்தில் இவ்வாறு அமைந்துள்ள நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனை காட்டப்பட்டிருக்கிறது. 1 என்ற கலத்தில் தேவைப் படும் அடர்வுள்ள H_2SO_4 கரைசல் உள்ளது. 'பிளாட்டினக் கறுப்பு' என்று சொல்லக்கூடிய நுண்ணிய பிளாட்டினத்துகள் களைப் பூசிய பிளாட்டின மின்முனை இக் கரைசலில் அமிழ்த்தி வைக்கப்பட்டுள்ளது. 4 என்ற குழாய் வழியாக வேதிச் சுத்த மான ஹைட்ரஜன் வாயு உள்செலுத்தப்படுகிறது. இவ் வாயு பிளாட்டின உலோகத்துடன் இருக்கும்பொழுது அவ் வுலோகத் தால் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்படுகிறது. இக் காரணத் தால், பிளாட்டின மின்முனை, ஹைட்ரஜன் மின்முனைபோல் செய்யப்படுகிறது. எப்படி வெப்பநிலையை அளக்கும் பொழுது பனிக்கட்டி உருகு நிலையைப் பூஜ்யம் எனக் கொள்ளுகிறோமோ, அதே போன்று ஹைட்ரஜன் நியம மின்முனையின் மின்னழுத் தத்தைப் பூஜ்யம் எனக் கொள்ளுவது வழக்கம்.

Fe+++ Fe++ போன்ற எந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியமன மின்னழுத்தத்தை அளவிட வேண்டுமாயின், 56ஆவது படத்தில் காட்டியபடி, அதனை ஒரு ஹைட்ரஜன் நியம மின்முனையோடு இணைக்கவேண்டும்.

சம அளவு மோலார் அடர்வுள்ள $FeCl_3$ மற்றும் $FeCl_2$ கரைசல்களில் சம பருமன்களில் ஒன்று சேர்த்துக் கிடைக்கும் கலவையை 2 என்ற கலத்தில் நிரப்பவேண்டும். பிறகு ஒரு பிளாட்டின மின்முனையை அதில் அமிழ்த்தவேண்டும். இரு மின் முனைகளையும் ஒரு மின்கடத்தியால் இணைக்கவேண்டும். 5 என்ற மின்னழுத்தத்தை அளக்கும் (மின்னழுத்தமானி) கருவியை மின் சுற்றில் பொருத்தவேண்டும். மின்பகுபொருளைக் (KCl) கொண்ட 3 என்ற U வடிவக் குழாயைத் தலைகீழாக வைத்து, இரு கரைசல் களுக்கும் தொடர்புண்டாக்கவேண்டும். இக் குழாயின் வழியாக ஒரு கலத்திலிருந்து மற்றொரு கலத்திற்கு அயனிகள் பரவு கின்றன[1] (இவ் வகையில் உட்புறச் சுற்று முற்றுப்பெறும்). இக் குழாய்க்கு 'மின்பகு பொருட் பாலம்' எனப் பெயர்.

இவ் வகையில் உருவான மின்கலம் கீழ்க்கண்டபடி செயல் படுகிறது. அதன் எதிர் மின்முனை ஹைட்ரஜன் நியம மின்

[1] 3 என்ற குழாயில் ஜெலட்டின் அல்லது அகர் கொண்ட KCl கரைசலைச் சூடுகாட்டி நிரப்பி விட்டால், கரைசல் குளிர்ந்தவுடன் களியாக மாறிக் குழாய்க் குள் நிற்கும் ஆனால், அயனிகள் ஊடுருவிச் செல்வது தடைப்படாது.

முனையாகும். அதன் நேர் மின்முனை Fe^{+++}/Fe^{++} அமைப்பு ஆகும். எதிர் மின்முனையில் H_2 மூலக்கூறுகள் பிளாட்டினத்திற்கு எலக்ட்ரான்களைக் கொடுக்கின்றன. அதாவது, அவை H^+ அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகின்றன.

$$H_2 - 2e = 2H^+$$

வெளியேற்றப்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் மின் கடத்தி வழியாக நேர்மின் முனைக்குச் சென்று அங்கு Fe^{+++} அயனிகளால் கவரப் படுகின்றன. இதனால் Fe^{+++} அயனிகள் Fe^{++} அயனிகளாக மாறுகின்றன.

$$2Fe^{+++} + 2e \rightarrow 2Fe^{++}$$

இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்டினால், மின்கலனில் செயல் படும் வேதி வினையின் சமன்பாடு கிடைக்கும்.

$$2Fe^{+++} + H_2 \rightarrow 2Fe^{++} + 2H^+$$

இம் மின் கலத்தின் மின்னழுத்தம் = 0·77 வோல்ட். இம் மதிப்பு இரண்டு அமைப்புகளின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாடு ஆகையால், கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

மின்னழுத்தம் $= E_0\ Fe^{+++}/Fe^{++} - E_0\ 2H^+/H_2 = 0{\cdot}77$ வோல்ட்

இருப்பினும், $E_0\ 2H^+/H_2$ என்பது பூஜ்யமாகக் கொள்ளப் பட்டது. ஆகவே,

$$E_0\ Fe^{+++}/Fe^{++} = +0{\cdot}77 \text{ வோல்ட்}$$

இங்குள்ள நேர்க்குறி, இவ்வமைப்பை நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனையுடன் இணைக்கும்பொழுது, அது நேர் மின்முனையாகச் செயல்படுவதைக் காட்டும். மாறாக, அஃது எதிர் மின்முனையாகச் செயல்பட வேண்டுமானால், (அதாவது H^+ அயனிகளுக்கு எலக்ட்ரான்களைக் கொடுத்து அவற்றை H_2 மூலக்கூறுகளாக மாற்றிக் கொண்டிருந்தால்) அதன் மின்னழுத்தம் எதிர்க்குறி யுடன் இருக்கும்.

நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (+0·77 வோல்ட்) Fe^{+++}/Fe^{++} என்னும் அமைப்பின் மதிப்பாகும். Fe^{+++} அயனிகள், H_2 மூலக்கூறுகளிடமிருந்து எலக்ட்ரான்களைக் கவரும் ஆற்றலின் அளவாகும். அதாவது, அவற்றை H^+ அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்வதற்குவேண்டிய ஆற்றல் அளவு ஆகும்.

ஒரு நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையை Fe^{+++}/Fe^{++} என்னும் அமைப்புக்குப் பதில் $Cl_2/2Cl^-$ என்னும் அமைப்புடன்

இணைத்தால், கிடைக்கும் மின்கலத்தில் நிகழும் வினைகளைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாடுகளால் குறிக்கலாம்.

$$H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$$ (எதிர் மின்முனையில்)

$$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$$ (நேர் மின்முனையில்)

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2H^+ + 2Cl^-$$

$Cl_2/2Cl^-$ அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் Fe^{+++}/Fe^{++} என்ற அமைப்பினுடையதைவிட மிக அதிகம். அதன் மதிப்பு $EOCl_2/2Cl^- = +1.36$ வோல்ட் ஆகும். ஆகவே, தனித்த Cl_2 மூலக் கூறுகளுக்கு, Fe^{+++} அயனிகளைவிட, மிக அதிகமாக எலக்ட்ரான்களைக் கவரும் ஆற்றல் (அதாவது அதன் ஆக்ஸிஜனேற்றச் செயல் மிக அதிகமாகும்) உள்ளது எனத் தெரிகிறது. ஆகவே, Cl^- அயனிகள் Fe^{++} அயனிகளைவிட ஆற்றல் குறைந்த ஆக்ஸிஜனிறக்கி எனத் தெரிகிறது. ஓர் அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு உயர்ந்துள்ளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அதன் ஆக்ஸிஜனேற்றப் பட்ட உருவத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆற்றல் அதிகமாகும். மற்றும் அதன் ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்ட உருவின் ஆக்ஸிஜ னிறக்கும் ஆற்றல் வலிவற்றதாகும்.

பின்சேர்க்கை VI-ல், அளவறி பகுப்பாய்வுகளில் முக்கியம் வாய்ந்த அமைப்புகளின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத் தங்கள் கொடுக்கப்பட்ருக்கின்றன. இப் பட்டியலின் முதல் மற்றும் மூன்ருவது வரிசைகளில் பலவகையான அமைப்புகளின் தனித்தனி உறுப்புகளின் வாய்பாடுகள் கொடுக்கப்பட்டிருக் கின்றன. இவ் வுறுப்புகளின் பொருத்தமான E_0 என்ற நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள் உயர்ந்து கொண்டு போகும் வரிசையில் அடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன (நான்காவது வரிசை). ஆக்ஸிஜனேற்றி (முதல் வரிசை) பொருத்தமான ஆக்ஸிஜ னிறக்கியாக (மூன்ருவது வரிசை) மாறும்பொழுது, அல்லது நேர் எதிராகச் செயல்படும்பொழுது கவரும்; அல்லது வெளி விடும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை (n) இரண்டாவது வரிசையில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு உயரஉயர, ஆக்ஸிஜனேற்றிகளின் ஆற்றல் உயர்ந்தும், ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளின் ஆற்றல் குறைந்தும் விடுவதால், வலிவு பொருந்திய ஆக்ஸிஜ னேற்றிகள், முதல் வரிசையின் உச்சியிலும் வலிவு பொருந்திய ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் மூன்ருவது வரிசையின் அடிமட்டத்திலும் காணப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, எல்லாவற்றிற்கும்

மேலான வலிமை பொருந்திய ஆக்ஸிஜனேற்றியான தனித்த ஃபுளோரின் வாயுவின் E_0 மதிப்பு மிக உயர்ந்த அளவான (+ 2.87) வோல்ட் ஆகும். பிற, மிகவலிமை பொருந்திய ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாவது அமிலக்கரைசலில் பெர்மாங்கனேட்டு அயனிகள் (MnO_4^-) (E_0 = + 1·51 வோல்ட்); டைக்ரோமேட்டு அயனி $Cr_2O_7^{--}$ அமிலக்கரைசலில் (E_0 = + 1·36 வோல்ட்); தனித்த குளோரின் வாயு Cl_2 (E_0 + 1.36 வோல்ட்); தனித்த புரோமின் Br_2 (E_0 = + 1·07 வோல்ட்). ஃபெர்ரிக் அயனிகள் Fe^{+++} (E_0 = + 0·77 வோல்ட்), AsO_4^{---} அயனிகள் (E_0 = + 0·57 வோல்ட்), தனித்த அயோடின் I_2 (E_0 = + 0·54 வோல்ட்), Sn^{++++} அயனிகள் (E_0 = + 0·15 வோல்ட்) மற்றும் H^+ அயனிகள் (E_0 = 0 வோல்ட்) போன்றவை வலிவு குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும். மேலும், Zn^{++} அயனிகள் (E_0 = − 0·76 வோல்ட்), Ac^{+++} (E_0 = − 1·70 வோல்ட்) ஆகியவை மிகமிகக் குறைந்த வலிவுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும்.

மிகவலிவுள்ள ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளில் கார உலோக மற்றும் காரமண் உலோகங்கள், மேலும் Mg, Al, Zn முதலியன குறிப்பிடத்தக்கவையாகும். ஹைட்ரஜன் ஆர்ஸினேடு ஒரு வலிவுள்ள ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகும். சில வலிவுள்ள ஆக்ஸிஜனிறக்கி அயனிகளாவன; V^{++}, Ti^{+++}, S^{--} மற்றும் Sn^{++}; I^-, AsO_3^{---}, Fe^{++} அயனிகள் சற்று வலிமை குறைந்த ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளாகும். F^- அயனிகளுக்குச் சிறிதளவுகூட ஆக்ஸிஜனிறக்க குணம் கிடையாது. ஏனெனில், F^- அயனியிடமிருந்து எலக்ட்ரானைப் பிரித்தெடுக்க எந்த ஆக்ஸிஜனேற்றியாலும் முடியாது. F^- அயனிகளிலிருந்து, மின்பகுப்பு முறையால்தான் எலக்ட்ரான்களை விலக்கமுடியும்.

ஏதாவது இரண்டு ரெட் ஆக்ஸ் அமைப்புகளை இணைத்தால், இரண்டில் அதிக வலிவு பொருந்திய ஆக்ஸிஜனேற்றி, வலிவு பொருந்திய ஆக்ஸிஜனிறக்கியிடமிருந்து எலக்ட்ரான்களைப் பிரித்தெடுத்து, முறையே வலிவு குன்றிய ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகவும், ஆக்ஸிஜனேற்றியாகவும் மாறுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, $Cl_2/2Cl^-$ மற்றும் Fe^{+++}/Fe^{++} ஆகிய இரு அமைப்புகளிலும், வலிவு மிக்க ஆக்ஸிஜனேற்றி Cl_2 ஆகையாலும் (E_0 = + 1·36 வோல்ட்) மற்றும் வலிவு மிக்க ஆக்ஸிஜனிறக்கி Fe^{++} (E_0 = + 0·77 வோல்ட்) ஆகையாலும், இரண்டு அமைப்புகளை இணைக்கையில் உண்டாகும் வினையைக் கீழ்க்கண்டபடி குறிக்கலாம்.

$$Cl_2 + 2Fe^{++} \longrightarrow 2Cl^- + 2Fe^{+++}$$

அதாவது, தொடக்கத்தில் இருந்ததைவிட வலிமை குன்றிய ஆக்ஸிஜனிறக்கியும் (Cl^-), ஆக்ஸிஜனேற்றியும் (Fe^{+++}) உண்டாகின்றன.

மேற்குறிப்பிட்ட விதியைக் கீழ்க்கண்டபடியும் சொல்லலாம். உயர்ந்த மின்னழுத்தமுள்ள ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றி அதைவிடக் குறைந்த மின்னழுத்தமுள்ள எந்த ஆக்ஸிஜனிறக்கியையும், ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும். இதேபோல் குறைந்த மின்னழுத்தமுள்ள ஓர் ஆக்ஸிஜனிறக்கி அதைவிட உயர்ந்த மின்னழுத்தமுள்ள எந்த ஆக்ஸிஜனேற்றியையும் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யும்.

அமிலக் கரைசலில் MnO_4^- அயனி ($E_0 = +1{\cdot}51$ வோல்ட்) அதற்குக் கீழேயுள்ள (மூன்றுவது வரிசையில்) ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை எல்லாம் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும். எடுத்துக்காட்டாக, Cl^-, Br^-, Fe^{++}, I^-, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, Sn^{++}, S^{--}, ஆகியவை, டைக்ரோமேட்டு அயனிகளும் $Cr_2O_7^{--}$ ($E_0 = +1{\cdot}36$ வோல்ட்), இந்த ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் எல்லாவற்றையும், Cl^- நீங்கலாக, ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும். $Cl_2/2Cl^-$ என்ற அமைப்பிற்கும் $Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}$ என்ற அமைப்பிற்கும் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் சமமாகும்.[1] இதேபோன்று, $Cr_2O_7^{--}$ அயனிகள் Mn^{++} அயனிகளை MnO_4^- அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்ய முடியாது; மாறுக, Cr^{+++} அயனிகள் MnO_4^- அயனிகளை Mn^{++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்ய முடியும்.

இவ்விதி மற்றும் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தப் பட்டியல் ஆகியவற்றின் உதவி கொண்டு எந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினையாயினும், அது செயல்படும் திசையை முன் மதிப்பிட்டுச் சொல்லிப் பொருத்தமான ஆக்ஸிஜனேற்றி–இறக்கிகளைத் தேர்ந்தெடுத்துப் பகுப்பாய்வுகளில் குறுக்கிடும் பல வகையான முக்கிய சிக்கல்களைத் தீர்க்கலாம். இருப்பினும் அமைப்பின் தனித்தனி உறுப்புகளின் அடர்வு நிலைகளினுல் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தில் உண்டாகும் மாற்றங்களைக் கணக்கிலெடுக்கவில்லையானுல் முடிவு பிழைபட்டுவிடும்.

1 இருப்பினும் அமைப்புகளின் கரைசல்களில் உள்ள H^+ அயனி மற்றும் Cl^- அயனி ஆகியவற்றின் அடர்வுகள் அவற்றிற்குப் பொருத்தமான அமைப்புகளில் நியம மின்னழுத்தங்களை அளவீடு செய்யும்பொழுது உள்ளதைப் போன்று இருந்தால்தான் இம் முடிவு ஒத்துக்கொள்ளத்தக்கதாகும். உயர்ந்த அடர்வு நிலைகளில் Cl^- அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகின்றன.

79. அடர்வு நிலைகள் மற்றும் ஊடகங்களின் வினைகளால் உண்டாகு செயல் விளைவு (Influence of Cncentrations and the Reaction of the Medium)

எந்தக் குறிப்பிட்ட ரெட்—ஆக்ஸி அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்திற்கும், ஆக்கிஸிஜனேறிய மற்றும் ஆக்ஸிஜனிறங்கிய உருவங்களின் அடர்வு நிலைகளுக்கும் உள்ள தொடர்பு, நேர்ன்ஸ்ட் என்னும் விஞ்ஞானியால் வெப்ப இயக்க இயல்வழியாகக் கீழ்க்கண்டபடி கொடுக்கப்பட்டது.

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{ loge } \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Red.}]}$$

இங்கு E_o என்பது கொடுக்கப்பட்ட அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தமாகும்.[1] R என்பது வாயு மாறிலி $= 8{\cdot}313$ ஜோல்/மோல் மி.கி.

T என்பது தனி வெப்பநிலை: F = ஃபாரடே மாறிலி (96,500 கூலம்/கிராம் சமான அளவு); வெளியேறிய அல்லது உட்கொண்ட எலக்ட்ரான்களின் தொகை.

மாறிலிகளின் மதிப்புகளை இவ் வாய்பாட்டில் புகுத்தி, இயற்கை மடக்கையைச் சாதாரண மடக்கையாக மாற்றினால் சாதாரண வெப்பநிலையில் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$E = E_o + \frac{0{\cdot}058}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red.}]}$$

ஆகவே, Fe^{+++}/Fe^{++} என்ற அமைப்புக்கு,

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0{\cdot}77 + \frac{0{\cdot}058}{1} \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{+++}]}$$

எடுத்துக்காட்டாக, $[Fe^{+++}] = 1$கிராம் அயனி/லிட்டர் ஆகவும் $[Fe^{++}] = 0{\cdot}0001$கி. அ/லிட்டர் ஆகவும் இருப்பின்,

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log \frac{1}{10^{-4}} = 1{\cdot}002 \text{ வோல்ட் ஆகும்.}$$

ஆக்ஸிஜனேற்ற உருவை ஆக்ஸிஜனேறக்க உருவாக மாற்றும் வினையின் வேதிச் சமன்பாட்டில் குணகம் ஒன்றுக்குப் பதிலாக வேறு தொகையிருந்தால், நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டில்

[1] அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற, இறக்க அமைப்புகளின் அடர்வுகள் சமமாயிருக்கையில் உள்ள மின்னழுத்தத்தைத்தான் இங்கு நியம மின்னழுத்தம் எனக் குறிக்கிறோம். அப்படியானல் loge $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$ O மற்றும் E = Eo ஆகிறது.

இத் தொகைகள் அடர்வுகளின் படிக்குறிகளாக எழுதப்படு கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, $Br_2/2Br^-$ என்ற அமைப்புக்குக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$E_{Br_2/2Br^-} = 1{\cdot}07 + \frac{0{\cdot}058}{2}\log\frac{[Br_2]}{[Br^-]}$$

$[Zn^{++}/[Zn]$ போன்ற அமைப்புகளில் ஓர் உறுப்பான (Zn)-ன் அடர்வு, நீரில் மாறிலியாதலால் அதன் மதிப்பு சமன் பாட்டில் காட்டப்படுவதில்லை. ஆகவே, இவ்வமைப்புக்கு,

$$E_{Zn\ \ /Zn} = E_o + \frac{0{\cdot}058}{2}\log[Zn^{++}]$$

E_o (—0.76 வோல்ட்) என்பது Zn^{++}/Zn என்ற அமைப்பில் $[Zn^{++}]$-ன் மதிப்பு 1 கி. அயனி/லிட்டர் ஆக இருக்கையில் உள்ள மின்னழுத்தமாகும். ஏனெனில், அப்பொழுதுதான் $\log [Zn^{++}] = O$ மற்றும் $E = E_o$ என்ற முடிவுகள் உண்மை யாகும்.

ஆக்ஸிஜனேறிய அமில நேர் அயனிகளில், ஆக்ஸிஜனேற்றப் பட்ட உருவம் ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்டதாக மாறும்பொழுது, அவற்றின் உள்ளமைப்புகளில் பலவகையான மாற்றங்கள் நிகழ் கின்றன. இம் மாற்றங்களில் H^+ அயனிகளும் சம்பந்தப்பட் டிருக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, அமிலக் கரைசல்களில் பர்மாங்கனேட்டு மற்றும் டைக்ரோமேட்டுப் போன்றவற்றால், ஆக்ஸிஜனேற்றம் நடக்கும் வினைகளில், MnO_4^- அயனியும், $Cr_2O_7^{--}$ அயனியும் கீழ்க்கண்டபடி ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப் படுகின்றன.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$
$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

இதன்படி பார்த்தால், E-ன் மதிப்பும் H^+ அயனியின் அடர்வைப் பொறுத்திருப்பது தெரிகிறது. சமன்பாட்டில், மடக் கைக் குறியைத் தொடர்ந்துள்ள பின்னத்தின் விகுதியில், வேதி அளவு சமன்பாட்டில் உள்ள பொருத்தமான குணகத்திற்குச் சமமான தொகையைப் படிக்குறியாகக் கொண்ட அடர்வு காணப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக[1],

[1] இப்பேர்ப்பட்ட வேளைகளில் நியம மின்னழுத்தத்தை வரையறுக்கும்பொழுது கரைசல்களில் ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க உருவங்களின் அடர்வுகள் சமமாயிருக்க வேண்டுவதோடுகூட H^+ அயனியின் அடர்வு ஒன்று என்று இருக்கவேண்டு மெனத் தெரிகிறது. அப்பொழுதுதான் மடக்கையைத் தொடர்ந்துவரும் பின்னத் தின் மதிப்பு ஒன்று ஆகும், மற்றும் $E = E_o$ என்றும் ஆகும்.

$$E_{MnO_4^-/Mn^{++}} = E_0 + \frac{0{\cdot}058}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{++}]}$$

$$E_{Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}} = E_0 + \frac{0{\cdot}058}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{--}][H^+]^{14}}{[Cr^{+++}]^2}$$

இச் சமன்பாடுகளைக் கவனித்தால், H^+ அயனிகளின் அடர்வுகள், கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின்மேல் கணிச மான அளவுக்குச் செல்வாக்குச் செலுத்துவது தெரிகிறது. ஆகை யால், அதன் ஆக்ஸிஜனேற்றப் பண்பின்மேல் ஆதிக்கம் செலுத்துவதாகிறது.

குறிப்பட்ட ரெட்–ஆக்ஸ் அமைப்பின் தனித்தனி உறுப்பு களின் அடர்வுகள் மாற்றப்பட்டால், ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்ன ழுத்தமும் மாறுபடும். இவ்வகை மாற்றங்களினால், உயர்ந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்த மதிப்பைப்பெற்ற அமைப்பு, மற்ற அமைப்பைவிடக் குறைந்த மின்னழுத்தத்தைப் பெறவும் நேரலாம் எனத்தெரிகிறது.

ஆகவே, இவ் வகையான அமைப்புகளின் வினைகள் செயல் படும் திசை, நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தப்பட்டியலில் இவ் வமைப்புக்கு உள்ள திசைக்கு எதிராக அமையலாம்.

கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் இதைக் காணலாம். பருமனறி பகுப்பாய்வில், காப்பரை, அயோடின் கொண்டு அளவிடுவதைக் கீழ்க்கண்ட வினை காட்டும்.

$$2Cu^{++} + 4I^- \rightarrow 2CuI \downarrow + I_2$$

இவ் வினையில் கீழ்க்கண்ட அமைப்புகள் தொடர்பு கொண் டுள்ளன. Cu^{++}/Cu^+ ($E = +0{\cdot}17$ வோல்ட்) மற்றும் $I_2/2I^-$ ($E_0 = +0{\cdot}54$ வோல்ட்). நியம மின்னழுத்த மதிப்புகளைப் பார்த் தால், வினைகள் எதிர்த் திசையில் செயல்படவேண்டுமெனக் காட்டுகிறது. அதாவது,

$$2CuI + I_2 \rightarrow 2Cu^{++} + 4I^-$$

எனச் செயல்பட வேண்டுமெனக் காட்டுகிறது.

நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தப் பட்டியலில் கண்ட மதிப்புகளின்படி நாம் எதிர்பார்க்கும் முடிவுக்கு எதிராக, செய் முறையில் கண்ட முடிவு அமைந்திருப்பதற்குக் காரணம் CuI என்ற சேர்மத்தின் மிகக் குறைவான கரைதிறனாகும். இக் காரணத்தால், Cu^+ அயனியின் அடர்வு கரைசலில் மிகவும் குறைந்து, Cu^{++}/Cu^+ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற

மின்னழுத்தத்தின் மதிப்புக் கணிசமான அளவு மாற்றமடைகிறது.

கரைசலின் I^- அயனியின் அடர்வை 10^{-1} கி. அ./லிட்டர் எனவும், CuI-ன் அயனிப் பெருக்கத்தை 10^{-12} எனவும் எடுத்துக் கொண்டால், கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம்.

$$[Cu^+] = \frac{10^{-12}}{[I^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11}$$ கி.அ./லிட்டர் ஆகும்.

$[Cu^{++}]$-ன் இம் மதிப்பை, $E\ Cu^{++}/Cu^+$ என்னும் தொடரில் புகுத்தினால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$E_{\ Cu^{++}/Cu^+} = 0{\cdot}17 + \frac{0{\cdot}058}{1} \log \frac{[Cu^{++}]}{10^{-11}}$$

$$= 0{\cdot}17 + 0.058 \log [Cu^{++}] - 0{\cdot}058\ (-11)$$

முடிவாக,

$$E_{Cu^{++}/Cu^+} = 0{\cdot}808 + 0{\cdot}058 \log [Cu^{++}]$$ ஆகும்.

$I_2/2I^-$ ($+$ 0·54 வோலட்) என்ற அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைவிட 0·808 என்பது அதிகமாகையால், வினையின் திசை, கீழ்க்கண்டபடி அமைகிறது.

$$2Cu^{++} + 4I^- \longrightarrow \downarrow 2\ CuI + I_2$$

நியம மின்னழுத்தப்பட்டியலில் காட்டியபடி அல்ல.

இவ் வகையான எடுத்துக்காட்டுகள் பல உள்ளன. அரிதிற் கரையும் சேர்மம் உண்டாவதால் குறிப்பிட்ட அயனியின் அடர்வு குறைவடையும். இதனால் மட்டுமல்லாமல், அயனிகள் ஒன்றோடொன்று சேர்ந்து நிலைத்து நிற்கும் அணைவுகள் உண்டாவதாலும் வினையின் செயல்படும் திசை மாறுகிறது.

கரைசலின் H^+ அயனியின் அடர்வு அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பின்மேல் கணிசமான அளவுக்கு ஆதிக்கம் செலுத்துவது நமக்குத் தெரியும். ஆகையால், கரைசலின் H^+ அயனி மதிப்பை மாற்றினாலுங்கூட, சில வேளைகளில் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினையின் திசை மாறலாமெனத் தெரிகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, AsO_4^{---}/AsO_3^{---} ($+$0·57 வோல்ட்). மற்றும் $I_2/2I^-$ ($+$0·54 வோல்ட்) ஆகியவற்றின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தங்களைப் பார்க்கும்பொழுது இவ் விரண்டுக்கும் கீழ்க்கண்ட வினை தான் நிகழ வேண்டுமெனத் தெரிகிறது.

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow AsO_3^{---} + I_2 + H_2O \qquad (1)$$

அமைப்புகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தங்களை அளவிடும்பொழுது பயன்படுத்தப்பட்ட அயனிகளின் அடர்வுகளுக்குச் சமமாக முறையே இங்குப் பயன்படுத்தப்படும் அடர்வுகள் இருந்தால், நடைமுறையில் இந்த வினைதான் செயல்படும். வினை செயல்படுகையில் மிகுதியாக $NaHCO_3$ஐ சேர்ப்பதாகக் கொண்டால், கரைசலின் pH மதிப்பு 8 ஆக நிற்கும். அதாவது, H^+ அயனியின் அடர்வு 10^{-8} கி. அ./லிட்டர் ஆகக் குறைவதால், $I_2/2I^-$ என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தத்தில் எந்த மாற்றமும் நிகழாது. இருப்பினும், ASO_4^{---}/ASO_3^{---} என்ற அமைப்பில், ஆக்ஸிஜனேற்ற உருவம் ஆக்ஸிஜனிறக்க உருவமாக மாறும்பொழுது H^+ அயனிகள் சம்பந்தப்பட்டிருப்பது, கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் தெரிவதால்,

$$AsO_4^{---} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons AsO_3^{---} + H_2O$$

ஆக்ஸினேற்ற மின்னழுத்தம் கீழ்க்கண்டபடி குறையும்.

$$E_{AsO_4^{---}/AsO_4^{---}} = 0{\cdot}57 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[AsO_4^{---}]\ [10^{-8}]^2}{[AsO_3^{---}]}$$

$$= 0{\cdot}57 - \frac{0{\cdot}058 \times 16}{2} + \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[AsO_4^{---}]}{[AsO_4^{---}]}$$

$$E_{As_4^{---}/AsO_3^{---}} = 0{\cdot}106 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[AsO_4^{---}]}{AsO_3^{---}}$$

$I_2/2I^-$ என்ற அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைவிட 0·106 வோல்ட் என்பது குறைவாகையால், இச்சூழ்நிலைகளில் AsO_4^{---} அயனிகள் I^- அயனிகளை ஆக்ஸிஜனேற்றுவதில்லை. மாறாக, அயோடின் தனிமம் ASO_3^{---} அயனிகளை ஆக்ஸிஜனேற்றி AsO_4^{---} அயனிகளாக மாற்றுகிறது.

$$AsO_3^{---} + I_2 + H_2O \longrightarrow AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \qquad (2)$$

ஆகவே, $NaHCO_3$ஐச் சேர்த்து H^+ அயனிகளை நீக்கிவிட்டால், $H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$ இரண்டாவது வினை செயல்படுகிறது. மாறாக, H^+ அயனி அடர்வை உயர்த்தினால் AsO_4^{---}/AsO_3^{---} என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் உயர்த்தப்பட்டு (1) ஆவது வினை செயல்படுகிறது.

இந்த முடிவைப் பொதுவாகக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம் : ஒருவினையில் H^+ அயனிகள் பயன்படுத்திக் கொள்ளப்பட்டால் அவ் வினையை அமிலக் கரைசலில் செயல்பட விடவேண்டும்.

மாருக, ஒரு வினையில் அவை உண்டானால், காரத்தை[1] அல்லது $NaHCO_3$ போன்ற பொருளைச் சேர்த்து அவற்றை விலக்கிவிட வேண்டும். கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி, H^+ அயனியின் அடர்வும் OH^- அயனியின் அடர்வும் ஒன்றுக்கொன்று தொடர் புள்ளதாகையால்,

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

OH^- அயனிகளை விலக்குவதென்பது, H^+ அயனி உண்டாவது எனவும் OH^- அயனிகள் உண்டாவது என்பது, H^+ அயனிகள் விலக்கப்படுவது எனவும் கொள்ளலாம்.

கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டில், ஹைட்ரஜன் அயனிகள் உள்ளிட்ட ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினையின்மேல், H^+ அயனியின் அடர்வு செலுத்தும் அளவுகடந்த ஆதிக்கத்தைப் பார்க்கலாம். KNO_2 கரைசலில், KI கரைசலைச் சேர்த்தால், கண்ணால் பார்த்துக் கொள்ளக்கூடிய மாற்றம் எதுவும் நிகழாது. கலவையில் சிறிதளவு HCl அல்லது H_2SO_4 ஐச் சேர்த்தால், NO என்னும் வாயுவும். கருநிறமான வீழ்படிவும் (I_2) கட்டுமீறிய வினைசெயல்படுவதன் காரணமாக உண்டாகின்றன.

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \longrightarrow I_2 \downarrow + 2NO \uparrow + 2H_2O$$

அமிலத்தைச் சேர்ப்பதற்கு முன்னும் கூடக் கரைசலில் H^+ அயனிகள் இருந்தபோதிலும், அவற்றின் அடர்வு ($\sim 10^{-7}$ கி. அ/லிட்டர்), NO_2^-/NO என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தின் அளவை, $I_2/_2I^-$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜ னேற்ற மின்னழுத்த அளவைவிட உயர்த்துவதற்குப் போது மானதாக இல்லை. ஆகவே, இவ்வினை, அமிலத்தைச் சேர்த்தா லொழிய நடைபெற இயலாது. நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டைக் கொண்டு கணக்கிட்டு இம் முடிவு உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது. குறிப்பிட்ட அளவு ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வு இருந்தால் தான் ஒரு ரெட்-ஆக்ஸ் வினை செயல்பட முடியும் என்பதைக் காட்டுவதற்குப் பற்பல எடுத்துக்காட்டுகளைக் கொடுக்கலாம்.

அமைப்புகளின் முறையேயுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாடு குறையக் குறைய வினையின் திசையை மாற்றுவதற்குத் தேவையான அளவு அயனியின் அடர்வு அல்லது கரைசலின் pH மதிப்பு அளவு ஆகியவற்றின் மாற்றமும் குறையும் என்பதை எளிதில் காணலாம். எடுத்துக் காட்டாகக் கீழ்க்கண்ட வினையில்,

1 இங்கு நாம் பார்த்துக்கொண்டிருக்கும் எடுத்துக்காட்டில், காரத்தைச் சேர்த்தால் பக்கவினை உண்டாவதால், காரத்தைச் சேர்க்கக்கூடாது.

$$I_2 + 2NaOH \longrightarrow NaIO + NaI + H_2O$$

$$Pb^{++} + Sn \longrightarrow Sn^{++} + Pb$$

நியம மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாடு, 0·01 வோல்ட் ஆகையால், pb^{++} அயனியின் அடர்வை Sn^{++} அயனியின் அடர்வுடன் ஒப்பிடுகையில், முந்தியதன் மதிப்பைச் சுமார் 10 மடங்கு குறைத்தால், இவ் வினையின் திசையை எதிர்ப்புறமாகத் திருப்பலாம் எனத் தெரிகிறது. இதற்கு மாறாகக் கீழ்க்கண்ட வினையில்,

$$Cu^{++} + Sn \longrightarrow Cu + Sn^{++}$$

இரு அமைப்புகளின் மின்னழுத்த வேறுபாடு 0·48 வோல்ட் ஆகையால், Cu^{++} அயனியின் அடர்வை 10^{17} தடவையாவது குறைத்தால்தான், வினை எதிர்த்திசையில் செயல்படும். இதே விதமாகக் கீழ்க்கண்ட வினையிலும்,

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

இரண்டு அமைப்புகளின் மின்னழுத்த வேறுபாடு 0·03 வோல்ட் ஆகையால், கரைசலின் pH மதிப்பைக் கூட்டுவதன் வழியாக வினையின் திசையைத் திருப்பலாம். ஆயினும், கீழ்க்கண்ட வினையில் pH மதிப்பை எவ்வளவு மாற்றினாலும்கூட, வினையின் திசையத் திருப்ப முடியாது.

$$Cr_2O_7^{--} + 6Fe^{++} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{+++} + 6Fe^{+++} + 7H_2O$$

இங்கு இரண்டு அமைப்புகளின் மின்னழுத்த வேறுபாட்டின் மதிப்பு 0.59 வோல்ட்[1] ஆகும்.

மேற்குறிப்பிட்டவற்றிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவு தெளிவாகிறது: சம்பந்தப்பட்டிருக்கும் அமைப்புகளின் நியம மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாடு மிகக் குறைவானால், ஒரு வினையின் திசையை எதிர்த்திசைக்கு எளிதில் மாற்றலாம்.

80. ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகளின் சமநிலை மாறிலிகள் (Equilibrium Constants of Oxidation Reduction Reactions)

ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகளை அவை செயல்படும் திசைக்கு எதிர்த் திசையில் செயல்படவைக்கும் வாய்ப்பு, அவை மீள்வினைகளானதால்தான் உண்டானது என்பது வெளிப்படை. மீள்வினைகளில் வேதிச்சமநிலை செயல்படுகிறது என நமக்குத் தெரியும். இரு ரெட்-ஆக்ஸ் அமைப்புகளின் ஆக்ஸிஜ

1 காரத்தைச் சேர்த்தால் Fe^{+++} அயனிகள் $Fe(OH)_3$ ஆக வீழ்படிவாகி விடுமாகையால், இங்குக் காரத்தைச் சேர்க்க முடியாது; வினையைத் திசை திருப்ப முடியாமைக்கு இது மற்றொரு காரணம் ஆகும்.

னேற்ற மின்னழுத்தங்களும் தெரிந்திருந்தால், சமநிலை மாறி லியை எளிதில் கணக்கிட்டுவிடலாம்.

கீழ்க்கண்ட வினைக்கு இக் கணக்கீட்டைச் செய்வோம்.

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} \rightleftharpoons Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

முதலில் Sn^{++++}/Sn^{++} மற்றும் Fe^{+++}/Fe^{++} ஆகிய அமைப்பு களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களைக் குறிப்போம்.

$$E_{Su^{++++}/Sn^{++}} = 0{\cdot}15 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[Sn^{+++}]}{[Sn^{++}} \quad (1)$$

$$E_{Fe^{+++}1Fe^{++}} = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}58 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \quad (2)$$

இச் சமன்பாடுகளை ஆராயும்பொழுது கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் கிடைக்கின்றன. வினை தொடர்ந்து செயல்பட்டுக் கொண் டிருக்கையில், Fe^{++} அயனிகள் மற்றும் Sn^{+++} அயனிகள் ஆகியவற்றின் அடர்வுகள் உயர்ந்து கொண்டும், Fe^{+++} அயனிகள் மற்றும் Sn^{++} அயனிகள் ஆகியவற்றின் அடர்வுகள் குறைந்து கொண்டும் செல்கின்றன. மேலும் முதல் இணையின் மின் னழுத்தம் முதலில் குறைந்திருந்தது, சீராக உயர்ந்து கொண்டும், இரண்டாவது இணையின் மின்னழுத்தம் முதலில் உயர்ந்திருந்தது சீராகக் குறைந்து கொண்டும்வரும் எனவும் தெரிகிறது. முடிவாக, இரண்டு மின்னழுத்தங்களும் சமமாகின்றன, இருப்பினும், மின்னழுத்தங்களில் வேறுபாடு இருந்தால்தான், எலக்ட்ரான்கள் இடம் பெயரும் என நமக்குத் தெரியும். மேலும் மின்னழுத்த வேறுபாடு இல்லையெனில் எலக்ட்ரான்கள் இடம் பெயரா. ஆகவே கீழ்க்கண்ட சூழ்நிலையில்,

$$E_{S^{++++}/Sn^{++}} = E_{Fe^{+++}/Fe^{++}}$$

சமநிலை உருவாக்கப்படுகிறது. (1), (2) ஆகிய சமன்பாடுகளி லிருந்து $E_{Sn^{++++}/Sn^{++}}$ $E_{Fe^{+++}/F^{++}}$ ஆகியவற்றின் மதிப்பு களை இச்சமன்பாட்டில்புகுத்தினால்; கீழ்க்கண்ட முடிவுகிடைக்கும்.

$$0{\cdot}15 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} = 0{\cdot}77 \div 0\ 058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

ஆகவே,

$$\frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} - 0{\cdot}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = 0{\cdot}77 - 0{\cdot}15$$

இச் சமன்பாட்டின் இடப்புறமாக உள்ள இரண்டாவது தொடரைக் கிழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$0{\cdot}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{0{\cdot}058}{2} 2 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{0{\cdot}058}{2} \log \frac{[Fe]^{+++2}}{[Fe^{++}]^2}$$

$\frac{0{\cdot}058}{2}$ என்ற குணகத்தை அடைப்புக்கு வெளியே எடுக்கலாம்.

$$\frac{0{\cdot}058}{2}\left(\log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} - \log \frac{[Fe^{+++}]^2}{[Fe^{++}]^2} \right) = 0{\cdot}77 - 0{\cdot}15$$

ஆகையால்,

$$\log \frac{[Sn^{++++}]\ [Fe^{++}]^2}{[Sn^{++}]\ [Fe^{+++}]_2} = \frac{0{\cdot}(77-0{\cdot}15)\times 2}{0{\cdot}058}$$

மடக்கைக் குறிக்குப் பக்கத்திலுள்ள தொடர்தான் இவ் வினைக்குரிய சமநிலை மாறிலியாகும். ஆகவே,

$$\log K = \frac{(0{\cdot}77-0{\cdot}15)2}{0{\cdot}058} \approx 21$$

அதனுல் $K \approx 10^{21}$ என்ருகிறது.

இம் முடிவின்படி பார்த்தால், சமநிலையில், Sn^{++++}, Fe^{++} ஆகிய அயனிகளின் அடர்வுகளின் பெருக்குத் தொகை, Sn^{++}, Fe^{+++} அகிய அயனிகளின் அடர்வுகளின் பெருக்குத் தொகையைவிட 10^{21} மடங்கு அதிகமாக உள்ளது எனத் தெரிகிறது.

வேறு விதமாகக் கூறினுல், சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு மிகமிகப் பெரிதாயிருப்பது, வினை அனேகமாக முற்றுப்பெறும் நிலையை அடைந்ததைக் காட்டுகிறது.

சமான நிலையில், $[Fe^{++}]$: $[Fe^{+++}]$ மற்றும் $[Sn^{++++}]$: $[Sn^{++}]$ ஆகிய அர்டவு விகிதங்களைக் கணக்கிட்டு மேற்சொன்ன முடிவை உறுதிப்படுத்தலாம். வினையின் சமன்பாடாவது,

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} \rightleftharpoons 2Fe^{++} + Sn^{++++}$$

இச் சமன்பாட்டில் சமநிலையில், $[Fe^{+++}]$ மற்றும் $[Fe^{++}]$ ஆகியவற்றின் மோலார் அடர்வுகள், $[Sn^{++}]$ மற்றும் $[Sn^{++++}]$ ஆகியவற்றின் அடர்வுகளைப் போல் இருமடங்கு இருக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. $[Fe^{+++}] = 2\ [Sn^{++}]$ மற்றும் $[Fe^{++}] = 2\ [Sn^{++++}]$ முதல் சமன்பாட்டை இரண்டாவதால் வகுத்தால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} \tag{3}$$

நாம் முன்பு பார்த்தபடி,

$$K = \frac{[Fe^{++}]^2 [Sn^{++++}]}{[Fe^{+++}]^2 [Sn^{++}]} = 10^{21}$$

ஆகவே, மூன்றுவது சமன்பாட்டைக் கணக்கிலெடுத்துக்கொண்டால், சமானநிலையில் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\frac{[Fe^{++}]^3}{[Fe^{+++}]^3} = \frac{[Sn^{++++}]^3}{[Sn^{++}]^3} = 10^{21}$$

மேலும்,

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} = \sqrt[3]{10^{21}} = 10^7$$

இம் முடிவின்படி பார்த்தால், சமநிலைச் சமான நிலையில், கரைசலிலுள்ள ஒவ்வொரு Sn^{++} (அல்லது Fe^{+++}) அயனிக்கும் ஒரு கோடி Sn^{++++} (அல்லது Fe^{++}) அயனிகள் உள்ளன எனத் தெரிகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சமான நிலையில் 0·1 கி. அயனி Sn^{++++} அயனிகள் உருவானதாகக் கொண்டால், 10^{-8} கி. அயனி Sn^{++} அயனிகள் கரைசலில் உள்ளன என்று தெரிகிறது. இதேபோல், 0.2 கி. அயனி Fe^{++} உண்டாஞல், 2×10^{-8} கி. அயனி Fe^{+++} அயனிகள் மாருமல் நிற்குமெனத் தெரிகிறது. இவ் வினையில், சமானநிலையில், தொடக்கத்தில் உள்ள பொருட்கள் முழுவதும் மாற்றமடைகின்றன எனத் தெரிகிறது.

சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிட்ட முறையைப் பொதுவான முறையாக்கிஞல், எந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க மீள் அமைப்புக்கும் (20° செ. வெப்பநிலையில்) கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கும்.

$$\log K = \frac{(E_0' - E_0'')\, n}{0{\cdot}058} \tag{4}$$

இங்கு, E_0', E_0'' என்பன, எடுத்துக்கொண்ட (E_0') என்ற ஆக்ஸிஜனேற்றி, (E_0'') என்ற ஆக்ஸிஜனிறக்கி ஆகியவற்றின் முறையான நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களாகும். n என்பது, எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை.

நான்காவது சமன்பாட்டின்படி பார்த்தால், இரண்டு அமைப்புகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாடு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமாகிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு உயருமெனத் தெரிகிறது.

வேறுபாடு மிகப் பெரிதாயிருப்பின், வினைமுற்றுப் பெறுகிறது. மாறாக, வேறுபாடு குவறவாயிருப்பின், தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட பொருள் முழுவதும் மாறுவிதில்லை. இவ் வகையான வினையைப் பகுப்பாய்வுக்குத் தெரிந்தெடுக்கும் பொழுது; அவ் வினையில் செயல்படும் அயனிகள் அல்லது பொருள்களின் அடர்வுகளின் மதிப்புகளை, வினை கூடியவரை முற்றுப்பெறும் வகையில் தெந்தெடுக்கவேண்டும். எடுத்துக் காட்டாக, நான்கு இணைதிறன் கொண்ட ஆர்சனிக்கைச் சில வேளைகளில் பருமனறி முறையில் அளவீடு செய்யப் பயன்படும் வினை, மிக அதிகமாக I^- அயனிகள் உடனிருக்கையில்,

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{---} + H_2O + I_2$$

அடர் அமிலக்கரைசலில் செயல்படுகிறது. ஏனெனில், இங்கு வினையின் மின்னழுத்த வேறுபாடு 0·03 வோல்ட்தான். மேலும் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பும் 10 தான்.

நிறைதாக்க விதியின்படி, இவ் விரண்டு காரணிகளும் நாம் விரும்பும் திசை பக்கம் வினை செயல்படுவதற்குத் துணை புரிபவையாகும். $NaHCO_3$ ஐ மிகையாகச் சேர்த்தால், இவ்வினை எதிர்ப்புறமாகச் செயல்படும் என்பதை முன்னே பார்த்தோம். அதாவது, கரைசலின் pH மதிப்பு 8 ஆக உயர்த்தப்படும்.

இந்த pH மதிப்பில் $E_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}}$ -ன் மின்னழுத்த மதிப்பு +0.106 வோல்ட் ஆகும். இம் மதிப்பு $E_{I_2/2I^-}$ (+ 0·54 வோல்ட்) -ன் மதிப்பைவிட மிகக் குறைவானமையால், இச் சூழ்நிலைகளில் வினை முற்றுப்பெற நடைபெறுகிறது. அதனால், அயோடின் கரைசலுடன் மூன்று இணைதிறன் கொண்ட ஆர்சனிக்கைத் தரம் பார்த்து அளவிடலாமெனத் தெரிகிறது. கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி,

$$\log K = \frac{(E_0' - E_0'')\, n}{0{\cdot}058}$$

ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகள், (நியம மின்னழுத்தங்களை அளவீடு செய்யும் அடர்வு நிலைகளில்) தொடக்கத்திலுள்ள பொருள்களைவிட, வலிவு குறைவான ஆக்ஸிஜனேற்றி ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் உண்டாகும் திசையில்தான் செயல்படுமெனத் தெரிகிறது.

எடுத்துக்கொண்ட ஆக்ஸிஜனேற்றி, இறக்கிகள் வினையின் உருவானவற்றைவிட வலிமை மிக்கனவாக இருப்பதன் பொருள்

என்னவெனில், $E'_0 - E''_0 > 0$ என்பதாகும். அப்படியானால், $\log K > 0$ மற்றும் $K > 1$ வினையில் உண்டான பொருள்களின் அடர்வுகளின் பெருக்குத் தொகையின் மதிப்புச் சமநிலையில் தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட பொருள்களின் அடர்வுகளின் பெருக்குத் தொகையைவிட அதிகமாகும் எனத் தெரிகிறது. அதாவது வினை இடப்புறமிருந்து வலப்புறத்திற்குச் ($\longrightarrow$) செல்கிறதாகும். மேலும், நியம மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாடு மிக அதிகமாயிருப்பின், வினை அநேகமாக முற்றுப்பெறும் அளவுக்குச் செயல்படுமெனத் தெரிகிறது. மாறாக, $E'_0 < E''_0$ ஆக இருந்தால், தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட ஆக்ஸிஜனேற்றி இறக்கிகள் வினையில் உண்டாகும் இப் பொருள்களின் வலிமைவிடக் குறைவானவையாயிருப்பின், $\log E < 0$ மற்றும் $K < 1$ என்றாகிறது. அதாவது, வினை எதிர்த் திசையில் ($\longleftarrow$) நிகழுமெனத் தெரிகிறது. எவ்வளவுக்கெவ்வளவு ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாடு கூடுகிறதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு வினை எதிர்த் திசையில் செயல்படுமெனத் தெரிகிறது.

81. ஆக்ஸிஜனேற்ற–இறக்கத் தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகள் (Oxidation Reduction Titration Curves)

ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவீட்டுத் தரம் பார்த்தலில், வினையில் ஈடுபட்டுள்ள அயனிகள் அல்லது பொருள்களின் அடர்வுகள் தொடர்ந்து மாறிக்கொண்டே இருக்கின்றன. எப்படி நடுநிலையாக்கலில் தரம் பார்க்கும் முறையில் pH மதிப்புச் சீராகத் தொடர்ந்து மாறிக்கொண்டு வருகிறதோ, அதேபோல் இங்கும் கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (E) தொடர்ந்து மாறிக்கொண்டிருக்கும். நடுநிலையாக்கல் முறையில் கிடைக்கும் வரைகோடுகளைப் போன்று இங்கும், தரம்பார்க்கையில் கிடைக்கும் வெவ்வேறு புள்ளிகளைக்கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களைக் குறித்துத் தரம்பார்க்கும் வரைகோடுகளை அடையலாம்.

எடுத்துக்காட்டாக, அமிலக் கரைசலில் ஃபெர்ரஸ் உப்புக் கரைசலைப் பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில் கிடைக்கும் புள்ளிகளைக் கணக்கிட்டு, குறித்து, வரைகோட்டை அடையலாம். இவ் வினையின் அயனிச் சமன்பாடாவது,

$$MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$$

இது மீள்வினையாகையால், கரைசலில் தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட அயனிகளும், வினை நடக்கும்பொழுது உண்டான அயனிகளும் எப்பொழுதும் இருக்கும். அதாவது, எந்த நேரத்

திலும் தரம் பார்க்கையில் கரைசலில் இரண்டு அமைப்புகளும் உடனிருக்கும். Fe^{+++}/Fe^{++} மற்றும் MnO_4^-/Mn^{++}. ஆகவே, Eஐக் கணக்கிடுவதற்கு இரண்டு சமன்பாடுகள் உள்ளன.

$$E = 0{\cdot}77 + \frac{0{\cdot}058}{1} \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \qquad (1)$$

$$E = 1{\cdot}51 + \frac{0{\cdot}058}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{++}]} \qquad (2)$$

இரண்டு சமன்பாடுகளும் ஒரே முடிவைக் கொடுப்பதால், எது வசதியாக உள்ளதோ அந்தச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தலாம். தரம் பார்க்கையில், Fe^{++} அயனிகள் முழுவதும் மாற்றமடையாமலிருப்பின், Fe^{+++}, Fe^{++} அயனிகளின் அடர்வுகளை வெகு எளிதில் கணக்கிட்டுவிடலாம். மாற்றமடையாத MnO_4^- அயனிகளின் அடர்வைக் (வினைமீள் தன்மையுடைமையால்) கணக்கிடுதல் மிகக் கடினம். ஆகவே, (1)ஆவது சமன்பாடு இங்குப் பயன்படும். மாறாக, பர்மாங்கனேட்டு அயனிகள் உபரியாக உள்ளபோது கரைசலிலுள்ள Mn^{++} அயனிகள் மற்றும் MnO_4^- அயனிகள் ஆகியவற்றின் அடர்வுகளை எளிதில் கணக்கிடலாம். மற்றும், Fe^{++} அயனிகளின் அடர்வைக் கணக்கிடுதல் மிகக் கடினம். ஆகவே, இங்கு (2)ஆவது சமன்பாட்டைக் கணக்கிடுதலுக்குப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

50 மி.லி. $KMnO_4$ கரைசலை, அதே நார்மாலிட்டி கொண்ட 100 மி.லி. $FeSO_4$ கரைசலுடன் சேர்த்த நிலையில் கிடைக்கும் கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடுவோம். தொடக்கத்தில் 100 மி.லி. கரைசலில் இருந்த Fe^{++} அயனிகளில் 50 சதவீதம், Fe^{+++} அயனிகளாக மாற்றப்பட்டிருக்கின்றது. ஆகவே, கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்[1].

$$E = 0{\cdot}77 + \frac{0{\cdot}058}{1} \log \frac{50}{50} = 0{\cdot}77 \text{ வோல்ட்.}$$

0·1 மி.லி. குறைவாகவும், 0·1 மி.லி. அதிகமாகவும் $KMnO_4$ கரைசலைச் சேர்ப்பதற்குப் பொருத்தமான புள்ளிகள், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் சிறப்புப் பண்புடைய புள்ளிகள் ஆகும். வரைகோட்டின் சமானநிலைப் புள்ளியில் மின்னழுத்தத்

1 நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டில், அடர்வுகளின் விகிதம் $[Fe^{+++}] : [Fe^{++}]$ காட்டி இருப்பதால், இவ் விகிதத்தைத் தரம பார்க்கப்பட்டதும் பார்க்கப்படாததுமான கரைசலின் இரு பருமன்களைக் கொண்ட சம விகிதத்தால் காட்டலாம் (நாம எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் எடுத்துக்காட்டில் தொடக்கத்தில் எடுத்துக் கொண்ட கரைசலின் பருமன் 100மி.லி. மற்றும் விகிதம் = 50 : 50 ஆகும்).

திசைமாற்றத்தின் மதிப்பை இப் புள்ளிகள்தாம் நிர்ணயிக்கின்றன.

இப் புள்ளிகளில் முதலில் உள்ளதைப் பார்ப்போம் (அதாவது, திடீர்த்திருப்பம் உண்டாகுமிடம்). இந் நிலையில் 99·9 மி.லி. $KMnO_4$ சேர்க்கப்பட்டுவிட்டது. வினையின் சமன்பாட்டில் காட்டிய பருமனுக்கு 0·1 மி.லி. குறைவாகச் சேர்க்கப்பட்டிருக்கிறது. ஆகையால், கரைசலில் 0·1 மி.லி. பருமனில் உள்ள Fe^{++} அயனிகளும், 99·9 மி.லி. கரைசலிலுள்ள Fe^{++} அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டு அதனுல் உண்டான Fe^{+++} அயனிகளும் நிற்கின்றன. ஆகையால் இச் சூழ்நிலையில்,

$$E = 0{\cdot}77 + \frac{0{\cdot}058}{1} \log \frac{99.9}{0.1} = 0.944 \text{ வோல்ட்}$$

இப்பொழுது திடீர்த் திருப்பத்தின் முடிவில் உள்ள புள்ளியில் E-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடுவோம். அதாவது, 100.1 மி.லி. $KMnO_4$ கரைசல் சேர்க்கப்பட்டுவிட்டது. இதில் 100 மி.லி. Fe^{++} அயனிகளால் பயன்படுத்தப்பட்டுவிட்டது இதன் காரணமாக MnO_4^- அயனி Mn^{++} ஆக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்பட்டுவிட்டது. உபரியாகச் சேர்த்த 0·1 மி.லி. கரைசலில் உள்ள பர்மாங்கனேட்டு, MnO_4^- அயனிகளாக நிற்கின்றது. ஆகவே, இந் நிலையில் $[MnO_4^-] : [Mn^{++}]$ என்னும் விகிதத்தின் மதிப்பு 0·1 : 100 ஆகிறது. மேலும்,

$$E = 1{\cdot}51 + \frac{0{\cdot}058}{5} \log \frac{0{\cdot}1 \times [H^+]^3}{100}$$

கரைசலின் H^+ அயனியின் அடர்வு 1கி. அயனி,லிட்டர் எனக் கொண்டால்,

$$E = 1{\cdot}51 + \frac{0{\cdot}058}{5} \log 10^{-3} = 1{\cdot}475 \text{ வோல்ட்}$$

முடிவாகச் சமானநிலைப் புள்ளியில் E-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடுவோம்.

இதற்கு (2)ஆவது சமன்பாட்டை 5ஆல் பெருக்கி, சமன்பாடு (1), (2) ஆகியவற்றில் இருப்பதுபோல் மடக்கைத் தொடர்களின் குணகங்கள் சமமாயிருக்கச் செய்யவேண்டும். பிறகு, இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்டவேண்டும்[1].

[1] H^+ அயனி அடர்வு $1\,M$ எனக் கொள்ளப்பட்டது. இரண்டு சமன்பாடுகளிலும் E என்பது கொடுத்திருக்கும் கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் காட்டுகிறது. ஆகையால் மதிப்புச் சமமாகும்.

$$E = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

$$5E = 5 \times 1{\cdot}51 + 0{\cdot}058 \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$$

$$6E = 0{\cdot}77 + 5 \times 1{\cdot}51 + 0{\cdot}058 \log \frac{[Fe^{+++}]\,[MnO_4^-]}{[Fe^{++}]\,[Mn^{++}]} \qquad (3)$$

அட்டவணை 17.

100 மி. லி. $FeSO_4$ கரைசலுடன் அதே N அளவுள்ள பர்மாங்கனேட்டைத் தரம் பார்க்கையில் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்த மாற்றம் ($[H^+]=1$)

$KMnO_4$ சேர்த்தது மி.லி.	உபரி மி.லி.		$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$	$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$	கணக்கிடல்	ஆக்ஸிஜனேற்ற மின் அழுத்தம் V
	$FeSO_4$	$KMnO_4$				
50	50	—	50 : 50 = 1	—	$E = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log 1$	0.770
91	9	—	91 : 9 ≈ 10	—	$E = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log 10$	0·828
99	1	—	99 : 1 ≈ 100	—	$E = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log 100$	0·886
99·9	0·1	—	99·9 : 0·1 ≈ 1,000	—	$E = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log 1{,}000$	0·944
100	—	—	—	—	$E = \frac{0{\cdot}77 + 5 \times 1{\cdot}51}{5+1}$	1·387[1]
சமான நிலை 100·1	—	0·1	—	0·1 : 100 = 0·001	$E = 1{\cdot}51 + \frac{0{\cdot}058}{5} \log 0{\cdot}001$	1·475
101·0	—	1·0	—	1 : 100 = 0·01	$E = 1{\cdot}51 + \frac{0{\cdot}058}{5} \log 0{\cdot}01$	1·487
110·0	—	10	—	10 : 100 = 1·0	$E = 1{\cdot}51 + \frac{0{\cdot}058}{5} \log 0{\cdot}1$	1·498
200·0	—	100	—	100 : 100 = 1	$E = 1{\cdot}51 + \frac{0{\cdot}058}{5} \log 1$	1·510

சமான-நிலையில், சேர்க்கப்பட்ட MnO_4^- அயனிகளின் அளவு, வினையைக் காட்டும் சமன்பாட்டிற்குப் பொருத்தமான அளவாகும்.

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

ஆகவே, சமநிலையில், ஒவ்வொரு MnO_4^- அயனிக்கும் 5 Fe^{++} அயனிகள் கரைசலில் நிற்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. ஆகவே,

[1] These figures show, that the equivalence point is not in the middle of the break, as was the case in titration curves by the neutralization method.

சமான நிலையில் Fe^{++} அயனிகளின் மோலார் அடர்வு MnO_4^- அயனிகளின் அடர்வைவிட ஐந்து பங்கு அதிகமாகும். அதாவது,

$$[Fe^{++}] = 5\,[MnO_4^-]$$

இதேபோல், சமான நிலையில்,

$$[Fe^{+++}] = 5\,[Mn^{++}] \text{ ஆகும்.}$$

இரண்டாவது சமன்பாட்டை முதலாவதால் வகுத்தால்,

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{[Mn^{++}]}{[MnO_4^-]} \text{ மற்றும் } \frac{[Fe^{+++}]\,[MnO_4^-]}{[Fe^{++}]\,[Mn^{++}]} = 1$$

$\log 1 = 0$, ஆகையால், மூன்றாவது சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க் கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$6E = 0{\cdot}77 + 5 \times 1{\cdot}51$$

மற்றும்,

$$E = \frac{0{\cdot}77 + 5 \times 1{\cdot}51}{6} = 1{\cdot}387 \text{ வோல்ட்}$$

பொதுவாக, ஆக்ஸிஜனேற்றி, ஆக்ஸிஜனிறக்கி ஆகிய அமைப்புகளின் நியம மின்னழுத்தங்களை E_0' மற்றும் E_0'' எனவும், அவற்றின் வேதி அளவு குணகங்களை a மற்றும் b எனவும் கொண்டால், சமான நிலையில் கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தமாவது[1],

$$E = \frac{b\,E_0' + aE_0''}{a + b} \tag{4}$$

XVIஆவது பட்டியலில், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டைக் கணக்கிடுவது கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது (படம் 57).

57ஆவது படத்தைப் பார்க்கும்பொழுது, ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவிடுதலில் தரம் பார்க்கும் வரைகோடு, பொதுவாக அமில-காரத் தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகளைப் போலவே அமைந்திருக்கின்றது. இங்கும் சமான நிலையில் மின்னழுத்தம் திடீரென மாறுகிறது. ஆனால், மற்றப் பகுதிகளில் கோடு தட்டையாக உள்ளது. அதாவது, தரம்பார்க்கும்பொழுது E-ன் மதிப்பு மிகக் குறைவாக மாற்றமடைகிறது. வரைகோட்டிலுள்ள திருப்

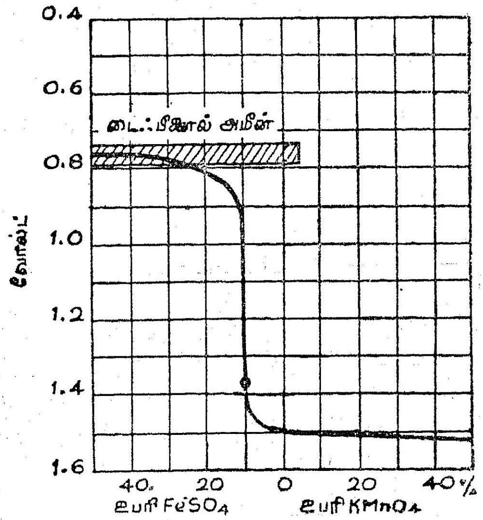
[1] தரம் பார்க்கையில் நிகழும் வினையைக் கீழ்க்கண்ட வேதிச் சமன்பாட்டால் காட்டினால் $a\,OX._1 + b\,Red._2 \rightleftharpoons a\,Red._1 + b\,OX._2$ சமான நிலையில அடர்வுகளின் விகிதம வருமாறு:

$$\frac{[Red._1]}{[OX._1]} = \frac{[OX._2]}{[Red._2]} = \sqrt[a+b]{K}$$

இங்கு K என்பது, வினையின் சமநிலை மாறிலியாகும்.

பத்தைப் பயன்படுத்திச் சமான நிலையைத் திட்பமாகக் காண லாம். இதற்குத் தனிச் சிறப்புள்ள நிலைகாட்டிகளைப் பயன் படுத்த வேண்டும்.

இரு அமைப்புகளின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங் களின் வேறுபாட்டின் மதிப்புதான், தரம் பார்க்கையில் உண்டாகும் மின்னழுத்த மாற்றத்தை நிர்ணயிக்கும். இவ் வேறுபாடு எவ்வளவுக் கெவ்வளவு அதிகமாகிறதோ அவ்வளவுக் கவ்வளவு மின்னழுத்த மாறுபாடு அதிகரிக்கும். அதே நேரத்தில், ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவிடல் முறையில் தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகள் நீர்த்தலைப் பொறுத்தவை அல்ல. ஏனெனில் நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டில் ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஆக்ஸிஜனிறக்க உருக்களின் அடர்வுகளின் விகிதம்தான் பயன்படுகிறது. இவ் விகிதம் நீர்த்தலினால் மாறுவதில்லை.[1]



படம் 57. $FeSO_4$ கரைசலுடன் $KMnO_4$ ஐத் தரம் பார்க்கும வளைகோடு ([H+] = 1 என்ற நிலையில்)

ஒவ்வோர் அமைப்பிலும், வேதிச் சமன்பாட்டில் காணும் ஆக்ஸிஜனேற்ற - ஆக்ஸிஜனிறக்க உருவங்களின் குணகங்கள் சமமாக இருந்தால்தான் மேற்சொன்னவைகளெல்லாம் உண்மையாகும். இல்லாவிடின், மடக்கைப் பின்னத்திலுள்ள விகுதி பகுதி ஆகியவற்றிலுள்ள அயனி அடர்வுகளை வெவ்வேறு படிக்குறிக்கு உயர்த்தவேண்டும். ஆகையால், இப் பின்னமும், கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தமும் (E) கரைசலை நீர்க்கும் பொழுது மாற்றமடைகின்றன. பின்னத்தின் விகுதி, பகுதி ஆகியவற்றை வெவ்வேறு படிக்குறி அளவுகள் உயர்த்தி இருப்பதால், கரைசலை நீர்க்கும்பொழுது அடர்வு மாற்றங்கள் நிகழ்வதால், மின்னழுத்தத்திலும் மாற்றமுண்டாகும். எடுத்துக்காட்டாக,

1 இக் காரணத்தால்தான் நடுநிலையாக்கல் வினைகளைவிட ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவிடல முறைகளில மிக நீர்த்த கரைசல்களைப் பயன்படுத்தமுடிகிறது.

ஃபெர்ரஸ் அயனிகளை வண்ணப்படிவுப் பிரிகையில் அளவிடும் பொழுது வினையைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$Cr_2O_7^{--} + 6Fe^{++} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{+++} + 6Fe^{+++} + 7H_2O$$

$Cr_2O_7^{--}/2Cr^{+++}$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் கீழ்க்கண்ட தொடரில் கொடுக்கப்படுகிறது.

$$E = E_0 + \frac{0{\cdot}058}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{--}]\,[H^+]^{14}}{[Cr^{+++}]^2}$$

கரைசலைத் தொடக்கத்திலுள்ள பருமனைப்போல் இருமடங்கு நீர்த்தால், $[Cr_2O_7^{--}] : [Cr^{+++}]^2$ என்ற விகிதம் முன்பு இருந்ததில் பாதியாகும். மேலும், கரைசலில் H^+ அயனி அடர்வு குறைவதால், மின்னழுத்தம் வெகுவாகப் பாதிக்கப்படும். தரம் பார்க்கும் வினைகள் H^+ அயனிகள் ஈடுபட்டிருப்பின், கடைசியில் சொன்ன முடிவை எப்பொழுதும் நினைவிலிருத்தவேண்டும். இவ்வேளைகளில், H^+ அயனியின் அடர்வு மாறாமல் இருந்தால்தான், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டிற்கும் கரைசல் அடர்வுக்கும் தொடர்பில்லாமல் இருக்கும்.

தரம் பார்க்கும் வரைகோடும், நீர்த்தலும் தொடர்பில்லாமல் இருப்பதால்தான், ஆக்ஸிஜனேற்ற முறை, நடுநிலையாக்கித் தரம் பார்க்கும் முறையைவிட அதிகம் பயனுள்ளது என்று சொல்லலாம்.

இம் முறையின் மற்றொரு பயன் என்னவெனில், வினையில் உண்டாகும் அயனிகளில் ஒன்றை அணைவு அயனியாக மாற்றினால் ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவிடலில் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டிலுள்ள திருப்பத்தைக் கணிசமான அளவுக்கு நீட்டிவிடலாம். நடைமுறையில் சில வேளைகளில் இப் பண்பு பயன்படுத்தப்படுகிறது (82 ஆவது பிரிவு).

எடுத்துக்காட்டாக, PO_4^{---}, F^- ஆகிய அயனிகள் Fe^{+++} அயனியுடன் சேர்ந்து $[Fe(PO_4)_2]^{---}$, $[FeF_6]^{---}$ போன்ற நிலைத்து நிற்கும் அணைவு அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன. இவற்றைக் கரைசலில் சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம்.

கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டின் நிலைத்தூரப் புள்ளிகள் எல்லாவற்றையும் கணக்கிட்டுப் பார்த்தால்,

$$E = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

இப் புள்ளிகள் எல்லாம் கீழிறங்கி, கோட்டிலுள்ள திடீர்த் திருப்பம், E-ன் மதிப்பு அயனிகளைச் சேர்க்காமல் இருந்ததை விடக் குறைவாயுள்ளபொழுது தொடங்கிவிடுகின்றன எடுத்துக் காட்டாக, இவ்வயனிகள் இருப்பதால், Fe^{+++} அயனிகளின் அடர்வு 10,000 மடங்கு குறைவதாகக் கொண்டால், வரை கோட்டின் திருப்பம் E-ன் மதிப்பு 0 944 வோல்ட்டில் தொடங்காமல் கீழ்க்கண்ட மதிப்பில் தொடங்கும்.

$$E = 0{\cdot}77 + 0{\cdot}058 \log \frac{99{\cdot}9}{0{\cdot}1 \times 10^4} = 0{\cdot}712 \text{ வோல்ட்.}$$

முன்னைப் போலவே, $E = 1{\cdot}475$ வோல்ட் அளவில் அது முடியும். ஆகவே, தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டின் எல்லை முன்பு உள்ளதைவிட விரிவடைந்துள்ளதைப் பார்க்கலாம்.

82. ஆக்ஸிஜனேற்ற - ஆக்ஸிஜனிறக்க முறைகளில் பயன்படும் நிலை காட்டிகள் (Indicators used in Oxidation Reduction Methods)

ஆக்ஸிஜனேற்ற - ஆக்ஸிஜனிறக்க முறைகளில் பயன்படும் நிலை காட்டிகளைப் பார்க்கும்பொழுது, வினை நிகழும் பொழுது, கரைசல் திடீரென நிறமாற்றமடைந்தால், நிலைகாட்டி இல்லாமலேயே தரம் பார்த்துவிடலாம்.

நிலைகாட்டி இல்லாது தரம் பார்த்தல் முடியும். எடுத்துக் காட்டாக, அமிலக் கரைசலில் பர்மாங்கனேட்டைக் கொண்டு பல வகையான ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளைத் தரம் பார்க்கையில் நிலை காட்டி தேவையில்லை. கருஞ்சிவப்புக் கலந்த ஊதாநிறமுள்ள MnO_4^- அயனிகள் ஆக்ஸிஜனிறக்கமடைந்து நிறமற்ற Mn^{++} அயனிகளாக மாறுகின்றன. ஆக்ஸிஜனிறக்கி முழுவதும் தரம் பார்த்த பிறகு, ஒரு துளிப் பர்மாங்கனேட்டைச் சேர்த்தால் கரைசல் முழுவதும் இளஞ்சிவப்பு நிறமாக மாறும்.

இதேபோல் ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை அயோடின் கரைசலுடன் நிலைகாட்டி இல்லாமல் தரம் பார்க்கலாம். இங்குக் கரும்பழுப்பு நிறம் கொண்ட I_2 மூலக்கூறுகள் நிறமற்ற I^- அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படுகின்றன. இருப்பினும், அயோடினுடைய நிறம் அழுத்தமாக இல்லாமையால், இங்கு நிலைகாட்டியாக மாவுக்கரைசல் பயன்படுகிறது. மிகக் குறைவாக அயோடின் இருந்தபோதிலும் மாவுடன் சேர்ந்து கருநீலநிறம் உண்டாகும்.

மாவுக் கரைசல் அயோடினுடன் சேர்ந்து பரப்புக் கவர்ச்சிச் சேர்மத்தை உருவாக்கும். இதற்கும் அயோடினுடைய ஆக்ஸிஜனேற்றப் பண்புகளுக்கும் தொடர்பு கிடையாது.

இருப்பினும், தரம் பார்க்கும் கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்புக் குறிப்பிட்ட அளவை எட்டியவுடன் நிறமாற்றமடையும் நிலைகாட்டிகளும் உண்டு. இவ் வகையில் நிறமாற்ற முண்டாவது பயன்படுத்தப்படும். ஆக்ஸிஜனேற்றி, ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளின் குறிப்பிட்ட பண்புகளைப் பொறுத்த தல்ல. இவற்றிற்கு ஆக்ஸிஜனிறக்க அல்லது ரெட் ஆக்ஸ் நிலை காட்டிகள் எனப் பெயர்.

பண்பறி பகுப்பாய்வில் NO_3^- அயனிகளைக் காணப் பயன் படும் டைஃபீனைல் அமீன் $NH(C_6H_5)_2$ இவ்வகையான நிலை காட்டிகளில் ஒன்றாகும். நிறமற்ற டைஃபீனைல் அமீனை NO_3^- அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து நீலம் கலந்த ஊதாநிற முள்ள (டைஃபீனைல் பென்ஸிடீன் ஊதா)[1] சேர்மமாக மாற்று கிறது.

உயர்ந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களைக் கொண்ட ஆக்ஸிஜனேற்றிகளான $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, KNO_2 போன்றவை டைஃபீனைல் அமீனை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்கின்றன. ஆகவே, எப்படி அமில - கார நிலைகாட்டிகள் குறிப்பிட்ட pH மதிப்புக்கு வினைப்பொருள்களோ அதே போன்று டைஃபீனைல் அமீன் குறிப்பிட்ட ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க மின் னழுத்தத்திற்குரிய வினைப்பொருளாகும்.

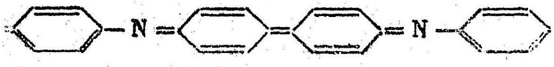
மேற்சொன்னவற்றிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவு தெளி வாகிறது. ரெட்-ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிகள் என்பன, ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஆக்ஸிஜனிறக்க நிலைகளில் வெவ்வேறு நிறங்களையுடையன வாகவும், மீள் தன்மையுடன் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அல்லது ஆக்ஸிஜ னிறக்கம் அடையக்கூடியனவுமான பொருள்களாகும்.

இவ் வுருவங்களை Ind_{Ox} மற்றும் Ind_{Red} எனக் குறிப்பிட்டால், அவை ஒன்று மற்றொன்றாக மாறுவதைக் கீழ்க்கண்ட சமன் பாட்டால் காட்டலாம்.

$$Ind_{Ox} + ne \rightleftharpoons Ind_{Red}$$

ஓர் அமைப்பில் Ind_{Ox} மற்றும் Ind_{Red} ஆகியவை இருப்பின், அவ்வமைப்பு உண்மையில் ஒரு ரெட் ஆக்ஸ் அமைப்பாகும்.

[1] அதன் உள்ளமைப்பு வாய்பாடாவது, வருமாறு:



இவ்வமைப்புக்கு நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தினால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$E = E_0 + \frac{0{\cdot}058}{n} \log \frac{[\mathrm{Ind_{Ox}}]}{[\mathrm{Ind_{Red}}]} \qquad (1)$$

இங்கு, E_0 என்பது அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தமாகும். அதாவது, $[\mathrm{Ind_{Ox}}] = [\mathrm{Ind_{Red}}]$ என்ற நிலையில் அமைப்பின் மின்னழுத்தமாகும்.

ஓர் ஆக்ஸிஜனிறக்கி (அல்லது ஆக்ஸிஜனேற்றி) கரைசலில் ஏதாவதொரு ரெட் ஆக்ஸ் நிலைகாட்டியில் 1–2 துளிகள் சேர்த்தால், கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்திற்குப் பொருத்தமான அளவு விகிதத்தில் அந் நிலைகாட்டியின் ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஆக்ஸிஜனிறக்க உருவங்களின் அடர்வுகள் அமைந்திருக்கும். இவ் விகிதத்திற்குப் பொருத்தமான நிறத்தைக் கரைசல் அடையும். இக் கரைசலை ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றி (அல்லது ஆக்ஸிஜனிறக்கி)யுடன் தரம் பார்த்தால், ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தமான E, மாறுகிறது. $\frac{[\mathrm{Ind_{Ox}}]}{[\mathrm{Ind_{Red}}]}$ என்ற விகிதமும் அதே போல் மாறுகிறது. இருப்பினும், அமில - கார நிலைகாட்டிகளைப் போன்று, இவ் விகிதத்தில் ஒவ்வொரு முறையும் மாற்றம் ஏற்படும்பொழுதெல்லாம், கண்ணால் பார்க்கக்கூடிய அளவுக்கு நிறமாற்றம் ஏற்படுவதில்லை. மற்றோர் உருவின் அடர்வில் பத்திலொரு பங்கு இவ் வுருவின் அடர்வு இருக்குமானால், நிறமுள்ள ஓர் உருவை நம் கண்ணால் காணமுடியாது என அனுமானித்துக் கொள்வோம். அப்படியானால் E–ன் மதிப்புக் கீழ்க்கண்ட எல்லைக்குள் அமையும்.

$$E_1 = E_0 + \frac{0{\cdot}058}{n} \log \frac{1}{10} = E_0 - \frac{0{\cdot}058}{n} \; (\mathrm{Ind_{Red}}\text{-ன் நிறம்}),$$

$$E_2 = E_0 + \frac{0{\cdot}058}{n} \log \frac{10}{1} = E_0 + \frac{0{\cdot}058}{n} \; (\mathrm{Ind_{Ox}}\text{-ன் நிறம்})$$

அதனால்,[1]

$$\text{எல்லையளவு} = E_0 \pm \frac{0{\cdot}058}{n} \qquad (2)$$

டைஃபீனைல் அமீன் நிலைகாட்டியாக உள்ளபோது, $E_0 = +0{\cdot}76$ வோல்ட் மற்றும் $n = 2$ ஆகையால், எல்லை அளவாவது,

1 இரண்டாவது சமன்பாடு, pH எல்லை = pK $\pm$ 1 என்ற அமில–கார நிலைகாட்டிகளுக்கான சமன்பாட்டை ஒத்திருக்கிறது.

$$E_1\text{-ல் இருந்து} = 0{\cdot}76 - \frac{0{\cdot}58}{2} \approx 0{\cdot}73 \text{ வோல்ட்}$$

$$E_2 \text{ வரை} = 0{\cdot}76 + \frac{0{\cdot}058}{2} \approx 0{\cdot}79 \text{ வோல்ட்}$$

மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு 0·73 வோல்ட்டுக்குக் குறைவாயிருக்கையில், ஆக்ஸிஜனிறக்க உருவம் தலைதூக்கி நிற்கும் (டைஃபீனைல் அமீன்). ஆகவே, கரைசல் நிறமற்றிருக்கும். $E = 0{\cdot}79$ வோல்ட்டும் அதற்கு மேலும் இருக்கையில் ஆக்ஸிஜனேற்றிய (டைஃபீனைல் பென்ஸிடீன் வயலட்) உருவம் தலைதூக்கி நிற்கும். கரைசல் கருநீலங் கலந்த ஊதா நிறத்துடன் இருக்கும். 0·73 வோல்ட்டுக்கும் 0·79 வோல்ட்டுக்கும் இடையில் இருக்கும்பொழுது கரைசல் நிறமற்ற நிலையிலிருந்து நீலங்கலந்த ஊதா நிறத்துக்குச் சீராக மாறும்.

தரம் பார்க்கையில் உண்டாகும் நிலைகாட்டி பிழை சிறிதாயிருப்பதற்கும், ரெட் ஆக்ஸ் நிலைகாட்டியின் நிறமாற்றம் திடீரென உண்டாவதற்கும், நிலைகாட்டி நிறமாற்றமடையும் பரப்பு, தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் மின்னழுத்தத் திருப்பம் திடீரென உண்டாகும் எல்லைக்குள் அமைந்திருக்க வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டாக, ஃபெர்ரஸ் அயனிகளைப் பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில் (மின்னழுத்த மாற்றம் கீழ்க்கண்டபடி அமைந்துள்ளது. $E = 0{\cdot}944$ வோல்ட்டிலிருந்து $E = 1{\cdot}475$ வோல்ட் வரை) டைஃபீனைல் அமீன் பயன்படாது. உண்மையில் XVII ஆவது பட்டியலின்படி பார்த்தால், 50% ஃபெர்ரஸ் அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்த பிறகுதான், நிறமாற்றம் ஏற்படும். மேலும், தரம் பார்க்கும் வரைகோடு இந்த இடத்தில் அநேகமாகப் படுக்கையாக இருப்பதால், மாற்றம் மிகவும் தாமதமாக உண்டாகும்.

இருப்பினும், இப் பிரிவில் முன்பு காட்டியபடி, PO_4^{---} அல்லது F^- அயனிகளைச் சேர்த்து அணைவு அயனிகளாக மாற்றினால், மாற்றம் தொடங்கும் மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பைக் குறைக்கலாம். இவ் வயனிகள் உடனிருக்கையில் டைஃபீனைல் அமீனுடைய நிறமாற்றம் மின்னழுத்தத் திசைத்திருப்ப எல்லைக்குள் அமைகிறது. ஆகவே, இங்கு டைஃபீனைல் அமீன் பொருத்தமான நிலைகாட்டியாகும்.

பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில் எந்த நிலைகாட்டியும் தேவையில்லை. ஆனால், ஃபெர்ரஸ் அயனிகளை டைகுரோமேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில்,

$$Cr_2O_7^{--} + 6Fe^{++} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{+++} + 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

ஒரு நிலைகாட்டி தேவைப்படுகிறது. முதன்முதலில் தெரிந்த ரெட் ஆக்ஸ் நிலைகாட்டியான டைஃபீனைல் அமீன் இந்தத் தரம் பார்க்கும் வினையில்தான் முதன்முதலாகப் பயன்படுத்தப் பட்டது (1924).

தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் உள்ள திருப்பம் $E = 0.944$ வோல்ட் முதல் $E = 1{\cdot}302$ வோல்ட்வரை வியாபித்திருப்பதால், ஃபெர்ரஸ் அயனிகளுடன் பர்மாங்கனேட்டைத் தரம் பார்க்கையில் சொன்ன கருத்துகள் எல்லாம் இங்கும் பொருந்தும். H_3PO_4 உடன் இருக்கையில் தரம் பார்க்கப்படுகிறது. நிலைகாட்டி பிழையில்லாமல் இருக்கவும், அதன் நிற மாற்றம் திடீரென உண்டாகவும் H_3PO_4 ஐச் சேர்த்தால் அது, Fe^{+++} அயனிகளை, நிலைத்து நிற்கும் $[Fe(PO_4)_2]^{---}$ அணைவு அயனிகளாக மாற்றும்.

அட்டவணை 18

ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க நிலைகாட்டிகள்

நிலைகாட்டி	நிறம்		E_0 $[H+] = 1$ வோல்ட் (V)
	நிலைகாட்டி ஆக்ஸ் ஏற்றம்	நிலைகாட்டி ஒடுக்கம்	
நியூட்ரல் ரெட்	சிவப்பு	நிறமில்லை	+ 0·24
மெத்திலீன் புளு	பச்சை கலந்த நீலம்	,,	+ 0·53
டைஃபீனைல் அமீன்	நீலம்—கரு நீலம்	,,	+ 0·76
டைஃபீனைல் அமீன் சல்ஃபானிக் அமிலம்	சிவப்பு—கரு நீலம்	,,	+ 0·85
எரியோகுளுஸின் A	சிவப்பு	பச்சை	+ 1·00
ஃபீனைல் ஆந்தரனிலிக் அமிலம்	சிவப்பு—கரு நீலம்	நிறமில்லை	+ 1·08
ஃபெர்ராயின	வெளிர் நீலம்	சிவப்பு	+ 1·14[1]
டைஃபீனைல் அமீன் 2,2′-டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலம்	நீலம்—கரு நீலம்	நிறமில்லை	+ 1·26

ஆயினும் உயர்ந்த E_0 மதிப்புகளைக்கொண்ட ரெட் ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிகளும் உண்டு. ஃபீனைல் ஆந்த்ரனிலிக் அமிலம்[1] இவ்வகையைச் சேர்ந்தது. இதை V. சைரகோம்ஸ்கி, V. ஸ்டெப்பின், A. கிர்ஸ்ஸானேவ் மற்றும் V. செர்க்காஸோவ் ஆகியோர் இதை முதலில் வெளியிட்டனர். அதன் E_0 மதிப்பு

[1] இதை டைஃபீனைல் அமீன்-2-கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் எனவும் கூறுவதுண்டு.

+ 1·08 வோல்ட் ஆகும். இந்த நிலைகாட்டி உடனிருக்கையில் (அடர் அமிலக் கரைசலில்), ஃபெர்ரஸ் அயனிகளை, டைக்ரோமேட்டுடன், H_3PO_4ஐச் சேர்க்காமல்கூடத் தரம் பார்க்கலாம்.

பலவகையான E_0 மதிப்புகளைக் கொண்ட பற்பல ரெட் ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிகள் இப்பொழுது கிடைக்கின்றன.

ஆக்ஸிஜனேற்றலில் அளவிடுதலுக்குப் பயன்படுத்தப் புதுப் புது நிலைகாட்டிகளைக் கண்டுபிடிப்பது பருமனறி பகுப்பாய்வில் முக்கியமானதாகும்.

XVIIIஆவது பட்டியலில் சில ரெட் ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிகளின் பெயர்களும் மற்ற விவரங்களும் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

பலவகையான ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவீடுகளில் பயன்படுவதால், ரெட்-ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிகள் நன்மையுடையன மட்டுமல்லாமல் பல தீமை பொருந்தியனவாகவும் உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, நிலைகாட்டியின் ஓர் உருவம் மற்றொன்றாக மாறும் மின்னழுத்த மதிப்பு, கரைசலின் pH மதிப்பைப் பொறுத்து மாறுகிறது. சில வேளைகளில் நிறமாற்றம் தாமதமாக உண்டாகிறது; அல்லது இடைநிலைச் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. ஆகவே, பர்மாங்கனேட்டைக் கொண்டு தரம் பார்த்தல் நிலைகாட்டி இல்லாமலேயே செயல்படுத்தப்படுகிறது. அயோடின் கொண்டு அளவிடல் மாவுக் கரைசலை நிலைகாட்டியாகக் கொண்டு செயல்படுத்தப்படுகிறது.

ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்கத் தரம் பார்க்கும் வினைகளில் சமான நிலையில், கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் திடீர்த் திருப்பம் அடைகிறது என 81ஆவது பிரிவில் பார்த்தோம். ஆகவே, தரம் பார்க்கும் கரைசலில் ஒரு பிளாட்டின மின்முனையை வைத்து, இந்த அரை மின்கலனைத் துல்லியமாக மின்னழுத்தம் தெரிந்த ஒரு நியம அரை மின்கலனோடு பொருத்தினால், ஒரு முழு மின்கலன் உருவாகும் (எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனை அல்லது ஒரு காலமல் மின்முனை[1] மிகவும் வசதியானது). இம் மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை, சமானநிலையில் திடீரென மாறும். ஆகவே, இம் மின் உந்து

1 காலமல் தெவிட்டிய நிலையில் கரைந்த KCl கரைசலைத் தொட்டு நிற்கும் பாதரசம் உள்ளது காலமல் மின்முனையாகும். அதில் $Hg_2^{++}/2Hg$ என்ற அமைப்பு உள்ளது. அதன் மின்னழுத்தம் கரைசலில் உள்ள Hg_2^{++}அயனிகளைப் பொறுத்திருக்கும். அயனிப்பெருக்க விதிப்படி Hg_2^{++}அயனிகளின் அடர்வு இக் கரைசலிலுள்ள Cl^- அயனிகளின் அடர்வைப் பொறுத்திருக்கும். அதாவது, கரைசலின் KCl அடர்வைப் பொறுத்திருக்கும். KCl-ன் அடர்வு 1N ஆனால், காலமல் மின்முனையின் E மதிப்பு 0·2816 வோல்ட் ஆகும். (25°C)

விசையைத் தரம் பார்க்கையில் தொடர்ந்து ஒரு மின்னழுத்த மானி கொண்டு அளந்துகொண்டே வந்தால், திடீர்த் திருப்பம் சமானநிலையைக் குறிக்கும். ஆக்ஸிஜனேற்றி, ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம் பார்க்கும் முறையின் தத்துவம் இதுதான்.

மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம் பார்த்தலை, நடுநிலையாக்கல் முறையிலும் பயன்படுத்தலாம். இங்குத் தரம் பார்க்க வேண்டிய கரைசலை ஒரு ஹைட்ரஜன் அரை மின்கலனாக மாற்ற வேண்டும்.[1] பிறகு இதைப் பொருத்தமான நியம அரை மின் கலத்தோடு, கிடைக்கின்ற மின்கலனில், தரம் பார்க்கும் பொழுது தொடர்ந்து மின் உந்துவிசையை அளக்கவேண்டும். இந்த அளந்தறியப்படும் மின் உந்துவிசை, கரைசலின் pH மதிப்பைப் பொறுத்திருப்பதாலும், சமானநிலையில் இந்த pH மதிப்புத் திடீரென மாற்றமடைவதாலும், pH மதிப்பை எளிதில் கண்டு கொள்ளலாம்.

50 ஆவது பிரிவில் விவரித்த மின்கடத்து திறனல் அளவிடும் முறையுடன்கூட மின்னழுத்தமானியால் அளவிடும் முறையும் சேர்ந்து, பருமனறி பகுப்பாய்வில் முக்கியமான செய்முறைகளை உண்டாக்குகின்றன.

83. ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க வினைகளின் வேகம் (Rate of Oxidation Reduction Reactions)

ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க வினைகளின் குறிப்பிட்ட பல பண்புகள் அவற்றைப் பருமனறி பகுப்பாய்வுக்குப் பயன்படாத படி செய்கின்றன.

இப் பண்புகளில் ஒன்று மீள்தன்மையாகும். முன்னல் பார்த்தபடி சில வேளைகளில் இதை நீக்க வேண்டும். மற்றொரு பண்பு பல ஆக்ஸிஜனேற்ற - இறக்க வினைகளின் குறைவான வேகம் ஆகும். தாமதமாகச் செயல்படும் வினைகள் தரம் பார்த்தலுக்குப் பயன்படா. ஏனெனில், அவை செயல்பட நேரம் அதிகமாவதோடுகூட, அவற்றைத் துல்லியமாகச் செயல்படுத்தவும் முடியாது. அவ் வகையான வினைகளைப் பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் பயன்படுத்தவேண்டுமானல், அவற்றின் வேகத்தை முடுக்கிவிடவேண்டும். தாமதமாகச் செயல்படும் வினைகளைப் பல வழிகளில் முடுக்கிவிடலாம். முதன்மையானது கரைசலின் வெப்ப

1 நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையைத் தயாரிப்பது போலவே இதையும் தயாரிக்கலாம்; ஆனல் இங்குப் பயன்படும் மின்பகுபொருள், தரம் பார்க்கப் பயன்படும் கரைசலாகும் H_2SO_4 கரைசல் அன்று.

நிலையை உயர்த்துவதாகும். வினையின் வேகத்தின்மேல் வெப்ப நிலையின் செல்வாக்குக் கணிசமானதாகும்.

பொதுவாக, ஒவ்வொரு 10°C வெப்பநிலை கூடுதலுக்கும் வினையின் வேகம் இரண்டு அல்லது மூன்று மடங்கு கூடுகிறது என்பது விதியாகும். ஆகவே, வெப்பநிலையைக் கூட்டுத் தொடரில் உயர்த்தினால், வினையின் வேகம் பெருக்குத் தொடரில் உயரும்.

ஆகவே, பல வேளைகளில் சாதாரண வெப்பநிலையில் கொஞ்சமும் நகராத வினைகள், வெப்பநிலையை உயர்த்தியவுடன் கணிசமான வேகத்துடன் செயல்படுகின்றன. பகுப்பாய்வில் முக்கியமான ஒரு வினை இவ் வகையைச் சேர்ந்தது.

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2 \uparrow$$

ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைப் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில் இவ் வினை செயல்படுகிறது. இத் தரம் பார்த்தலைச் சுமார் 70-80 C வெப்பநிலையில்தான் செய்யவேண்டும்.

இருப்பினும் எப்பொழுதும் கரைசலின் வெப்பத்தை உயர்த்துவது இயலாது. ஏனெனில், இதனால் வினையில் ஈடுபடும் பொருள் ஆவியாக மாறி (எடுத்துக்காட்டாக I_2 அயோடின் தரம் பார்த்து அளவிடல்) வெளியேறும். அல்லது வாயுமண்டல ஆக்ஸிஜனால், ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் ($FeSO_4$ கரைசலை $KMnO_4$ உடன் தரம் பார்க்கையில் Fe^{++} அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்).

இவ் வேளைகளில், வினைகளின் வேகத்தை அதிகரிக்க வேறு முறைகளைக் கையாளவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, வினைபடு பொருள்களின் அடர்வுகளை உயர்த்துதல். கீழ்க்கண்ட வினை பிரமாதமாகச் செயல்படும்.

$$6KI + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3I_2 + 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

H^+ அயனி அல்லது I^- அயனி அடர்வை உயர்த்துவதன் வழியாக இவ் வினையின் வேகத்தை முடுக்கலாம்.

வேதிவினைச் சமன்பாட்டில் காணப்படும் குணகங்களை அடர்வுகளுக்குப் பொருத்தமான படிக்குறிகளுக்கு உயர்த்தி அவற்றின் பெருக்குத் தொகையும், சமச்சீருள்ள ஊடகத்தில் செயல்படும் ஒரு வேதி வினையின் வேகமும் நிறைதாக்க

விதியின்படி நேர்விகிதச் சமமாக உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்வரும் வினையின் வேகத்தை (ν) எனக் கொண்டால்,

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$$

கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி (நிறைதாக்க விதியின்படி)

$$\nu = K[I^-]^2 [H_2O_2] [H^+]^2 \text{ ஆகும்.}$$

இங்கு, K என்பது வேகமாறிலி.

மூன்று பொருள்களின் அடர்வுகளும் சமமாக 'C' எனக் கொண்டால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கும்

$$\nu = KC^5$$

இருப்பினும் இவ் வினையின் வேகம் அடர்வின் இரண்டாம் படிக் குறி அளவுக்குத்தான் விகித சமமாக இருக்கிறதே தவிர, ஐந்தாவது படிக்குறி அளவுக்கு அன்று. அதாவது, $\nu = KC^2$ வேறுபல ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க வினைகளிலும் இவ்வகையான விலகலைக் காணலாம். இவை சிக்கலான வினைகளாக இருப்பது தான் இவ் விலகலுக்குக் காரணம். எலக்ட்ரான்கள் இடம் மாறுவதுடன்கூட, வினையில் செயல்படும் அயனிகளின் இயைபு மாற்றம் ஏற்படுவதும் இச் சிக்கல்களுக்குரிய காரணங்களாகும். இவ்வாறான இயைபு மாற்றங்கள் வருமாறு: MnO_4^- அயனி, $Cr_2O_7^{--}$ அயனி ஆகியவை ஆக்ஸிஜனிறக்கமடையும்பொழுது Mn^{++} அயனியாகவும் Cr^{+++} அயனியாகவும் மாறுகின்றன. இவ்வகையான சிக்கலுள்ள வினைகள் பல இடைநிலைகளைக் கடந்து செல்கின்றன. ஆகையால், இவ்வகையான வினையின் சமன்பாடு, வேதிமாற்றத்தின் உண்மையான மாற்றங்களைச் சுட்டிக் காட்டாமல், முடிவில் காணக்கூடிய எல்லாவற்றையும் உள்ளிட்ட நிலையைத்தான் காட்டுகிறது. வேதிமாற்றத்தின் வேகம் அதன் தனித்தனி நிலைகளின் வேகங்களை ஒன்றுசேர்த்த மதிப்பு ஆகும். ஆகவே, எல்லாவற்றையும் உள்ளிட்ட சமன்பாட்டைக் கொண்டு அதன் வேகத்தை ஊகிக்க முடியாது.

கீழ்க்கண்ட விவரங்களைப் பார்த்தால், அநேக ஆக்ஸிஜனேற்ற-ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகள் வரிசையாகப் பல இடைநிலைகளைக் கடந்து வரவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. கரைசலிலுள்ள அயனிகளிடையே (அல்லது மூலக்கூறுகளிடையே) ஒன்றுக்கொன்று மோதுதல் உண்டாவதால் வேதிமாற்றம் உண்டாகிறது. மற்றெல்லாத் தகுதிகளும் சமமாக இருக்க, மோதலின் நிகழ்ச்சித் தகவு, வினையில் ஈடுபட்டிருக்கும் துகள்களின் எண்ணிக்கை

யைச் சார்ந்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ஓர் 'இரு மூலக்கூறு வினை'யில் இரண்டு அயனிகள் செயல்படும் பொழுது,

$$Ce^{++++} + Fe^{++} \longrightarrow Ce^{+++} + Fe^{+++}$$

உள்ள நிகழ்ச்சித் தகவு, மூன்று மூலக்கூறுவினை'யில் மூன்று மூலக் கூறுகள் ஒரே நேரத்தில் சரியான அளவில் மோதிக்கொள்ள வேண்டுமாகையால்,

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} \longrightarrow Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

இவ் வினையின் நிகழ்ச்சித் தகவைவிட,

$$2Fe^{++} + I_2 \longrightarrow 2Fe^{+++} + 2I^-$$

மிகமிக அதிகமானதாகும். நான்கு அல்லது அதற்கு மேலும் உள்ள மூலக்கூறுகள் ஒரே நேரத்தில் மோதிக்கொள்ளும் நிகழ்ச்சித் தகவு மிகமிகக் குறைவாகையால், இவ் வகையான வினைகள் நடைபெறுவதில்லை.

இவ்வகையான வினைகள் எல்லாம் இடையில் கட்டாயமாகப் பல நிலைகளைத் தாண்டி வந்திருக்கவேண்டும். ஒவ்வொரு நிலையும் ஓர் இரு மூலக்கூறு வினை, அல்லது மூன்று மூலக்கூறு வினையாக இருத்தல்வேண்டும்.

இவ் விடைநிலைகளில் உண்டாகும் மாற்றங்கள் திட்பமாகத் தெரிவதில்லை. இருப்பினும், சிலவேளைகளில் அவற்றை அடையாளம் கண்டுகொள்ளலாம். இதனால் வேதி மாற்றத்தின் உண்மையான போக்கைப் புரிந்து கொள்ளலாம். எடுத்துக் காட்டாகக் கீழ்க்கண்ட வினை,

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O \qquad (a)$$

எல்லாவற்றையும் உள்ளிட்ட மேற்கண்ட சமன்பாட்டின்படி பார்த்தால், 'ஐந்து மூலக்கூறுவினை' எனத் தெரிகிறது. செய் முறைப்படி பார்க்கும்பொழுது, அதன் இடைநிலைமாற்ற மொன்றில் ஹைப்போ அயோடைட் அயனி IO^- செயல்படுவது தெரிந்தது. இதைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$I^- + H_2O_2 \longrightarrow IO^- + H^5O \qquad (b)$$

IO^- அயனிகள் பிறகு H^+ அயனிகளுடன் சேர்கின்றன.

$$IO^- + H^+ \rightleftharpoons HIO \qquad (c)$$

முடிவாக HIO ஒரு வலிவுமிக்க ஆக்ஸிஜனேற்றியாகையால், I^- அயனிகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்கிறது.

$$HIO + I^- + H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O \qquad (d)$$

சமன்பாடுகள் (b), (c) மற்றும் (d) ஆகியவற்றை ஒன்று சேர்த்தால் (a) சமன்பாடு கிடைக்கும்.

இவ்வகையான சிக்கல் நிறைந்த வினையின் வேகம் அதன் இடைநிலை மாற்றங்களில் மிகத் தாமதமாக நகரும் வினையின் வேகத்தைப் பொறுத்திருக்கும். இங்கு, நாம் பார்த்துக் கொண்டு இருக்கும் மிகத் தாமதமான ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்கவினை (b) என்பதுதான். இஃது ஓர் இருமூலக்கூறு வினையாதலால், எல்லாவற்றையும் உள்ளிட்ட வினையின் வேகம், அடர்வின் இருபடிக்குறி அளவுக்கு விகித சமமாயிருத்தல் வேண்டும். உண்மையில் செய்முறையில் கண்ட முடிவும் இதுதான்.

ஆகவே, ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகளின் வேகம் நிறை தாக்க விதியிலிருந்து விலகுவது போன்றது வெளிப்படைத் தோற்றமேயாகும். காரணம், இடைநிலை ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க மாற்றங்கள் திட்பமாகத் தெரியாததேயாகும்.

வெப்பநிலை, மற்றும் அடர்வு ஆகியவற்றை உயர்த்துவதால் மட்டுமல்லாமல், வினை வேகமாற்றியைக் கொண்டும் வினைகளின் வேகத்தை உயர்த்தலாம்.

வினை வேகமாற்றிகள் என்பன, வினைகளின் வேகத்தின்மேல் ஆதிக்கம் செலுத்துகின்றதும், ஆனால் அவ் வினைகளினால் மாற்றமடையாததுமான பொருள்களாகும். நேர் வேகமாற்றிகள் என்பன வினைகளின் வேகத்தை முடுக்கும். எதிர் வேகமாற்றிகள் என்பன வேகத்தை எதிர் முடுக்கம் செய்யும்[1].

இருப்பினும், ஒரு வினை வேகமாற்றியின் எடையளவு குறையாமலிருப்பதால், அது வினையில் செயல்படுவதில்லை எனக் கூறிவிடமுடியாது. சமச்சீருள்ள ஊடகங்களில் செயல்படும் வினைகளில் நடைபெறும் இடைநிலை வினைகளில் தொடர்பு கொண்டு வினை வேகமாற்றிகள் அவ் வினைகளில் செயல்படுகின்றன. ஆயினும், அடுத்துவரும் நிலைகளில் வினை வேகமாற்றி மீண்டும் வெளியேறி விடுவதால், வினையில் இப் பொருள்கள் மறைந்து விடுவதில்லை. வினை வேகமாற்றி ஈடுபடாத இடைநிலை வினையின் வேகத்தைவிட, வினை வேகமாற்றி ஈடுபடும் வினையின் வேகம் கூடிவிடுவதால், வினையின் வேகம் முடுக்கிவிடப்படுகிறது.

சமச்சீருள்ள வினை, வேகமாற்றிக்கு ஒரு பிரசித்தமான எடுத்துக்காட்டு. தையோசல்பேட்டை ஹைட்ரஜன் ஃபெர் ஆக்சைடால் ஆக்ஸிஜனேற்றுவதாகும்.

1 இவ்வகையான வினை வேகமாற்றிகளுக்கு, தடுக்கிகள் எனப் பெயர் (Inhibitors).

$$H_2O_2 + 2S_2O_3^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons S_4O_6^{--} + 2H_2O$$

இவ் வினையின் வேகம் I^- அயனிகளால் முடுக்கப்படுகிறது. தனித்தனி நிலைகளின் சமன்பாடுகளைப் பார்த்தால் I^- அயனிகளின் பங்கு என்னவென்று புலப்படும்.

$H_2O_2 + I^- \rightarrow IO^- + H_2O$ (அளக்கக்கூடிய வேகத்தில்) (e)

$IO^- + H^+ \rightleftharpoons HIO$ (அதிவேகமாக) (f)

$HIO + I^- + H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O$ (அதிவேகமாக) (g)

$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ (அதிவேகமாக) (h)

$I_3^- + 2S_2O_3^{--} \longrightarrow S_4O_6^{--} + 3I^-$ (அதிவேகமாக) (i)

ஐந்து சமன்பாடுகளையும் கூட்டினால், எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய சமன்பாடு கிடைக்கும். இச் சமன்பாட்டில் (I^- அயனிகள்) வினை வேகமாற்றி காணப்படவில்லை. ஏனெனில், (e), (g), (h) ஆகிய நிலைகளில் பயன்படுத்தப்பட்ட I^-, அயனிகள் (i) என்ற நிலையில் வெளியேறிவிடுவதால் மறையவில்லை.

இவ் வினையின் மிகவும் குறைந்த வேகத்தில் செயல்படும் நிலை, I^- அயனிகளை H_2O_2 ஆக்ஸிஜனேற்றம் (e) செய்வதுதான். இருப்பினும், I^- அயனிகள் இல்லாத நிலையில் வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் (இனந்தெரியாத) நிலையின் வேகத்தைவிட இவ் வினையின் வேகம் அதிகமாகும்.

பகுப்பாய்வில் முக்கியமான மற்றொரு சமச்சீரான வினை வேகமாற்றியின் எடுத்துக்காட்டு, ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தை, பர்மாங்கனேட்டால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்வதாகும். இவ் வினையை N. ஷிலோவ் என்பவர் ஆராய்ந்து வெளியிட்டார்.

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2 \uparrow$$

இவ் வினையின் வேகம் $MnSO_4$ உப்பால் முடுக்கப்படுகிறது. $MnSO_4$-ன் பங்கு, கீழ்க்கண்ட வகையில் அமையலாம். முதலில் $MnSO_4$, $KMnO_4$-ல் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது.

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4 \quad (1)$$

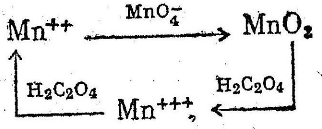
இவ் வகையில் உருவான MnO_2, உடனே $H_2C_2O_4$ ஐ ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து, தானும் ஆக்ஸிஜனிறக்கமடைந்து மூவிணைதிறன் கொண்ட மாங்கனீஸாக III மாறுகிறது.

$$2MnO_2 + H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2CO_2 \quad (2)$$

முடிவில் $Mn_2(SO_4)_3$, $H_2C_2O_4$ உடன் செயல்பட்டு, ஆக்ஸிஜனிறக்கமடைந்து தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட $MnSO_4$ ஆகமாறுகிறது.

$$H_2C_8O_4 + Mn_2(SO_4)_8 \longrightarrow 2MnSO_4 + 2CO_2 + H_2S_4O \quad (3)$$

முதல் சமன்பாட்டை இரண்டால் பெருக்கி, இரண்டாவது, மூன்ருவது சமன்பாடுகளை ஐந்தால் பெருக்கி, மூன்று சமன்பாடுகளையும் ஒன்று சேர்த்தால், மேலே கொடுத்துள்ள, எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய சமன்பாடு கிடைக்கும். இதைப் பார்க்கும் பொழுது $MnSO_4$ முழுவதும் மீண்டும் வெளியேறி, சிறிதளவுகூட வினையில் ஈடுபட்டு மறையவில்லை எனத் தெரிகிறது. இருப்பினும், இவ் வினையின் வேகம் $MnSO_4$ இருந்தால் பெரிதும் முடுக்கி விடப்படுகிறது. இடைநிலை வினைகளெல்லாம் (வெப்பநிலையைக் கூட்டினுல்) மிகவேகமாக நிகழ்கின்றன.[1] Mn^{++} அயனிகளின் வினை வேகமாற்றுந் தன்மை வகைமுறைப்படமாகக் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.



இவ் வினையின், வினைபடுபொருள்களில் ஒன்று, இவ் வினைக்கு, வினை வேகமாற்றியாகச் செயல்படும் ஈரிணைதிறன் கொண்ட மாங்கனிஸ உப்பு என்பதை நினைவிலிருத்தவேண்டும். இவ் வகையான வினைகளுக்குச் சுயவேகமாற்றி வினைகள் எனப்பெயர். தொடக்கத்தில் $MnSO_4$ ஐச் சேர்க்காவிட்டால், சூடேற்றப்பட்ட அமில $H_2C_2O_4$ கரைசல், முதலில் சேர்த்த சில பர்மாங்கனேட்டுத் துளிகளைத் தாமதமாக நிறமாற்றமடையச் செய்யும். இருப்பினும், வினையில் சிறிதளவு Mn^{++} அயனிகள் உண்டானுல், பிறகு சேர்க்கும் $KMnO_4$, சேர்த்த உடனேயே நிறமாற்றமடையும்.

ஒரு வினையில் செயல்படும் திசை, செயல்படும் அளவு ஆகியவை, இரு அமைப்புகளின் மின்னழுத்தத்திலுள்ள வேறுபாட்டையும், குறியையும் பொறுத்திருக்கையில், ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினையின் வேகம், இம் மின்னழுத்த வேறுபாட்டைப் பொறுத்திருக்கவில்லை.

1 ஒரே நேரத்தில் மூன்றும் அதற்கு மேலும் உள்ள துகள்கள் மோதிக்கொள்ளும் நிகழ்ச்சித்தகவு மிகக் குறைவாயுள்ளமையால், மேலே குறிப்பிட்டிருககும் நிலைகளில் செயல்படுவதாக நாம் நினைக்கும் வினைகள் மேலும் சில இடைநிலைகளில் செயல்படலாம். இருப்பினும் பின்னுல் கூறியவற்றைப்பற்றி எதுவும் தெரியவில்லை.

எடுத்துக்காட்டாக, நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தில் மிகப் பெரிய வேறுபாடு (1·23 வோல்ட்) உள்ள ஹைட்ரஜன் வாயுவை ஆக்ஸிஜ வாயுவால் ஆக்ஜனேற்றம் வினை, சாதாரண வெப்ப நிலையில் மிகமிகக் குறைந்த வேகத்துடன் செயல்படுகிறது (இந் நிலையில்தான் E_0 அளந்தறியப்பட்டது), இதற்கு மாருக, மின்னழுத்த வேறுபாட்டின் மதிப்பு (0·46 வோல்ட்) குறைவாயுள்ள, Fe^{++} அயனிகளைக் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜ வாயுவால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினை மிகமிக வேகமாக நடைபெறுகிறது.

ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தப் பட்டியலைப் பயன்படுத்தும் பொழுது, இவ்வுண்மையைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். அமைப்புகளுக்குப் பொருத்தமாகவுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களை ஆதாரமாகக் கொண்டு செயல்பட முடியுமென்று நம்புகிற ஒவ்வோர் ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினையும், நடைமுறையில் செயல்படுத்த முடியாது. ஏனெனில், அதன் வேகம் மிகமிகக் குறைவாயிருப்பதாகும்.

84. ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஆக்ஸிஜனிறக்கத் தரம் பார்க்கும் வினைகளில் பக்க வினைகள் (Side Reactions in Oxidation Reduction Titrations)

ரெட்-ஆக்ஸ் வினைகளைப் பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் பயன்படுத்துவதற்குக் குறுக்கே நிற்கும் ஒரு சிக்கல் (தேவைப்படும் வினையுடன்கூட) கணக்குத் தெரியாத அளவுக்கு நியமக் கரைசலைப் பயன்படுத்தும் பக்க வினைகள் உண்டாவதாகும். இவ்வகையான பக்கவினைகள் செயல்படுவதைத் தடுப்பதற்கு வேண்டிய நடவடிக்கை எடுக்காவிடின், அளவிடுதல் இயலாமல் போய்விடும்.

மிக முக்கியமான எடுத்துகாட்டு வருமாறு. கீழ்க்கண்ட வினையைச் சார்ந்த, ஃபெர்ரஸ் அயர்னை பர்மாங்கனேட்டு கொண்டு அளவீடலை எடுத்துக்கொள்வோம்.

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

இச் சமன்பாட்டின்படி H^+ அயனிகள் பயன்பட்டு மறைவது தெரிகிறது. ஆகையால், இவ் வினை அமிலக் கரைசலில் செயல்படுத்தப்படவேண்டும். இருப்பினும், H^+ அயனிகளைப் புகுத்துவதற்குப் பயன்படும் அமிலத்தின் தன்மை குறிப்பிடத்தக்கதாகும். நடைமுறையில் பார்க்கும்பொழுது சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால், செலவிடப்பட்ட பர்மாங்கனேட்டின் அளவுக்குப் பொறுத்தமான அளவு Fe^{++} அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டு அளவீட்டில் துல்லியமான முடிவு கிடைக்கிறது. மாருக, HCl

இருப்பினும் சரி, மற்றக் குளோரைடுகள் இருப்பினும் சரி, செலவாகும் பர்மாங்கனேட்டின் அளவு மிக அதிகமாக உள்ளது. இதனால், ஏதா ஒரு பக்க வினையில் பர்மாங்கனேட்டு ஈடுபடுவதாகத் தெரிகிறது. தரம் பார்க்கையில் கரைசலில் குளோரின் நாற்றம் வெளிவருவதால், கீழ்க்கண்ட பக்க வினை உண்டாவது தெரிகிறது.

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{++} + 8H_2O + 5Cl_2 \quad (1)$$

இவ் வினையில் தனித்துவிடப்பட்ட குளோரினும் Fe^{++} அயனிகளை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யு மென்பது உண்மைதான்.

$$2Fe^{++} + Cl_2 \longrightarrow 2Fe^{+++} + 2Cl^-$$

வினையில் உண்டான குளோரின் முழுவதும் கரைசலில் தங்கி இருந்தால், அதனால் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படும் Fe^{++} அயனிகளின் சமான அளவும், (1)ஆவது வினையின்படி குளோரினைக் கொடுப்பதற்குச் செலவாகும் பர்மாங்கனேட்டின் சமான அளவும் சமாகும். நடைமுறையில், ஓர் அளவு குளோரின் வாயுவாக மாறிவெளியேறிவிடுவதால், தரம் பார்த்தலில் தேவைக்கு அதிகமான அளவு $KMnO_4$ செலாவாகிறது.

MnO_4^-/Mn^{++} ($E_0 = +1{\cdot}51$ வோல்ட்), மற்றும் Cl_2/Cl^- ($E_0 = +1{\cdot}36$ வோல்ட்) ஆகிய அமைப்புகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தங்களின் மதிப்புகளை ஆராய்ந்தால், Cl^- அயனிகளைப் பர்மாங்கனேட்டு அயனிகளால் ஆக்ஸிஜனேற்ற முடியும் எனத் தோன்றினாலும், Fe^{++} அயனிகள் கரைசலில் இல்லாத நிலையில், இவ்வினை நடைபெறுவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம்[1] உடனிருக்கும்போதுகூட, ஆர்ஸீனியஸ் மற்றும் ஆக்ஸாலிக் அமிலங்களைப் பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கலாம். ஆகவே, Fe^{++} அயனிகளைப் பர்மாங்கனேட்டால் ஆக்ஸிஜனேற்றும் வினை, பக்க வினையாகிய Cl^- அயனிகளைக் குளோரின் மூலக்கூறுகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினையைத் தூண்டுகிறது.

இவ் வகையில் தூண்டிவிடப்பட்ட அல்லது பிணைத்துவிடப்பட்ட ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகள் பல உள்ளன. N. ஷிலோவ், (1905) என்ற விஞ்ஞானி இவற்றை ஆராய்ந்தார்.

ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க வினைகளில் இடைநிலை வினைகள் உள்ளமையால்தான், பிணைத்து விடப்பட்ட ஆக்ஸிஜனேற்ற

[1] $H_2C_2O_4$ ஐத் தரம் பார்க்கையில், கரைசலைச் சுமார் 70–80 டிகிரிவரை சூடேற்றவேண்டும்.

இறக்க வினைகள் நடக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரஜன் பெர்ஆக்ஸைடும், I^- அயனிகளும் செயல்படும்பொழுது பல வகையான இடைநிலை வழியாகச் செயல்படுவதைப் பார்த்தோம். இங்கு முதலில் IO^- அயனிகளும் ஹைப்போஅயோடைட்டு அயனிகளும் உருவாகின்றன. இப் பொருள்கள் உயர்ந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் உள்ள (இணைதிறன்–1) அயோடினைப் பெற்றிருக்கின்றன. இவை வினைவிளை பொருளான I_2 அயோடினை (இணைதிறன் O) விட உயர்ந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் உள்ளன.

இடைநிலைப் பொருளான HIO ஒரு வலிவுள்ள ஆகஸிஜனேற்றியாகும். ஆகையால், அஃது உருவான உடனேயே I^- அயனிகளை I_2 மூலக்கூறுகளாக மாற்றும்.

$$H^+ + HIO + I^- \longrightarrow I_2 + H_2O$$

வேறு பல ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகளில், மிக்க வலிமையுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்றப் பண்புடைய இடைநிலைச் சேர்மங்கள் உருவாகின்றன என்று A. N. பாக் என்னும் சோவியத் விஞ்ஞானி கருத்துத் தெரிவித்தார். ‘முதனிலை ஆக்சைடுகள்’ என்று அழைக்கப்படும் இச் சேர்மங்கள் உருவாவதுதான், பிணைத்துவிடப்பட்ட ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகள் உண்டாவதற்குக் காரணமாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, நாம் பார்த்துக் கொண்டிருக்கும் எடுத்துக்காட்டில் Fe^{++} அயனிகள் பர்மாங்கனேட்டால் Fe^{+V} என்ற நிலைக்கு ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுவதாக நம்புவதற்கு இடமுள்ளது. இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$Fe^{++} \xrightarrow{MnO_4^-} Fe^{+V} \text{ (முதனிலை ஆக்சைடு)}$$

இம் முதனிலை ஆக்சைடு, மிகவலிமையுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்றியாகையால், Fe^{++} அயனிகளை Fe^{+++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்கிறது.

$$2Fe^{++} + Fe^{+V} \longrightarrow 3Fe^{+++}$$

கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் சூழ்நிலையில் Cl^- அயனி கரைசலில் இருந்தால், பர்மாங்கனேட்டு செய்ய முடியாததை முதனிலை ஆக்சைடு செய்கிறது. ஒரு பகுதி Cl^- அயனிகள் Cl_2 மூலக்கூறுகளாக மாற்றப்படுகின்றன.

$$Fe^{+V} + 2Cl^- \longrightarrow Fe^{+++} + Cl_2 \text{ (பிணைத்து விடப்பட்ட வினை)}$$

இக் கராணத்தால்தான் Fe^{++} அயனிகளைப் பர்மாங்கனேட்டுக்கொண்டு தரம் பார்க்கையில் Cl_2 வாயு உண்டாகிறது

நடைமுறையில் Cl^- அயனிகள் பிணைத்துவிடப்பட்ட வினையின் காரணமாக, Cl_2 ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படாமல் காப்பதற்கு, $MnSO_4$ போன்ற மாங்கனிஸ் உப்பு உடனிருக்கையில் தரம் பார்க்கவேண்டும். Mn^{++} அயனிகளின் வேலை என்னவெனில், முதனிலை ஆக்சைடினால் Cl^- அயனிகளைவிட இவ்வயனிகள் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகின்றன. ஆகவே, இவ் வயனிகள் உடனிருக்கையில், மேற்கூறிய பிணைத்துவிடப்பட்ட வினைக்குப்பதிலாகக் கீழ்க்கண்ட வினை செயல்படுகிறது.

$$Fe^{+V} + Mn^{++} \longrightarrow Fe^{+++} + Mn^{+IV}$$

இவ் வினை செயல்படுவதால் பகுப்பாய்வு பிழைபடுவதில்லை. ஏனெனில், Cl_2 வாயுவைப் போலல்லாமல் Mn^{+IV} அயனிகள் கரைசலில் தங்கி, சமானமான அளவு Fe^{++} அயனிகளை உடனேயே ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்கின்றன.

$$2Fe^{++} + Mn^{+IV} \longrightarrow 2Fe^{+++} + Mn^{++}$$

ஆகவே, ஈரிணைதிறன் கொண்ட மாங்கனீஸ் உப்பு உடனிருக்கையில், ஃபெர்ரஸ் அயனை பர்மாங்கனேட்டு கொண்டு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலிலும் தரம் பார்க்கலாம். இரும்புத் தாதுகளைப் பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுது, இத்தாதுவையும் இது போன்ற பிற தாதுக்களையும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைக்க வேண்டியிருப்பதால், இம் முறை செய்முறைகளில் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

முடிவாகக் கீழ்க்கண்ட உண்மையை நினைவிலிருத்தவேண்டும். நடுநிலையாக்கல் வினைகளில் எளிதில் மின்பகு அமிலங்களும் காரங்களும், எளிதின் மின்பகா அமிலங்களும் காரங்களும் செயல்படுத்தப்படுகின்றன. ஆகவே, கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் காரக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்க எந்த எளிதில் மின்பகு அமிலம் (HCl, H_2SO_4, HNO_3) பயன்படும் என்ற கட்டுப்பாடு கிடையாது. அதே போன்று, எளிதில் மின்பகு, காரங்களான $NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$ ஆகியவை ஒன்றுக்கொன்று இடமாறும் குணமுடையவையாகும்.

ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்கத் தரம் பார்க்கும் வினைகளில் ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றியினிடத்தில் மற்றோர் ஆக்ஸிஜனேற்றியைப் பயன்படுத்தமுடியாது. ஒவ்வொன்றும் குறிப்பிட்ட சிறப்புப் பண்புகள் உடையன. ஆகவே, ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க முறைகளை, முக்கியமான நியமக் கரைசலாகப் பயன்படுத்தப்படும் பொருளின் தன்மைக்குத் தகுந்தவாறு உட்பிரிவு செய்யவேண்டும். மிக முக்கியமான நான்கு உட்பிரிவுகளாவன: பர்மாங்கனேட்டுமுறை அளவிடல், குரோமேட்டுமுறை அளவிடல், அயோடின்முறை

அளவிடல், மற்றும் புரோமின்முறை அளவிடல், தரம் பார்த்தல் ஆகும். வரும் பிரிவுகளில் இவ்வுட்பிரிவுகள் விவரமாகக் கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன.

(கேள்விகளும் உத்திக் கணக்குகளும்)

(78 — 84 பிரிவுகளில்)

1. ஆக்ஸிஜனேற்று, இறக்கு வினைகள் எவ்வாறு மாற்று வினைகளிலிருந்து வேறுபடுகின்றன? (a) ஆக்ஸிஜனேற்றம் (b) ஆக்ஸிஜனிறக்கம் என்றால் என்ன? வினையில் ஆக்ஸிஜனேற்றி ஆக்ஸிஜனிறக்கி ஆகியவற்றின் பங்கு என்ன?

2. வலிவு மிகுந்த, வலிவு குறைந்த (a) ஆக்ஸிஜனிறக்கி, (b) ஆக்ஸிஜனேற்றி ஆகியவற்றின் வேறுபாடுகள் யாவை? இவ் வேறுபாட்டை விளக்கும் வகையில் எடுத்துக்காட்டு கொடுக்கவும்.

3. ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள் என்றால் என்ன? அவை எவ்வாறு அளவீடு செய்யப்படுகின்றன? அவை எவற்றைத் தனிச் சிறப்பாய்க் காட்டுகின்றன?

4, Cd^{++}/Cd என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்த மதிப்பு — 0·40 வோல்ட் ஆகும். இந்த அமைப் பையும் நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனையையும் இணைத்த மின் கலத்தின் வேதி வினைகள் என்னென்ன என்று பெயர் குறிப் பிடவும். இவ் வினைக்குள்ள பொதுவான வேதிச் சமன்பாட்டை எழுதவும்.

5. மேற்சொன்னவற்றை Sn^{++++}/Sn^{++} என்ற அமைப் புக்கும் எழுதவும் (பின்சேர்க்கை VI பார்க்கவும்).

6. Mn^{++} அயனியின் அடர்வு (a) 2 கி. அயனி/லிட்டர், (b) 0·005 கி.அயனி/லிட்டர் ஆக இருக்கும்பொழுது Mn^{++}/Mn என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கணக் கிடவும்:

• விடை: (a) — 1·171 வோல்ட்; (b) — 1·124 வோல்ட்

7. Sn^{++++} அயனியின் அடர்வு 0·1 கி. அயனி/லிட்டர் எனவும், Sn^{++} அயனியின் அடர்வு 0·0001 கி.அயனி/லிட்டர் ஆகவும் உள்ள Sn^{++++}/Sn^{++} என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜ னேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடவும்.

விடை: 0·237 வோல்ட்

8. ஒரு மின்கலத்தில், நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையும் Ni^{++}/Ni என்ற அமைப்பும் உள்ளன; Ni^{++} அயனியின் அடர்வு

0·01 கி.அயனி/லிட்டர் ஆகவும், மின்னுந்து விசையின் மதிப்பு 0·192 வோல்ட் ஆகவும், நிக்கல் எதிர் மின்முனையாகவும் செயல்படுகிறது. Ni^{++}/Ni என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்த மதிப்பைக் கணக்கிடவும்.

விடை: 0·250 வோல்ட்

9. ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வு (a) 1 கி.அயனி/லிட்டர், (b) 10^{-5} கி.அயனி/லிட்டர் ஆகவும், $[MnO_4^-] = [Mn^{++}]$ ஆகவும் உள்ள நிலைகளில், பர்மாங்கனேட்டின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடவும்.

விடை (a) 1·51 வோல்ட் (b) 1·046 வோல்ட்

10. கீழ்க்கண்டவற்றைச் செயல்படுத்த முடியுமா? (a) Cl_2 உதவிகொண்டு $SnCl_2$ ஐ $SnCl_4$ ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றல், (b) அமிலக் கரைசலில் PbO_2 கொண்டு Cl^- ஐ Cl_2 ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றல், (c) HNO_3 கொண்டு, Mn^{++}ஐ MnO_4^- ஆகவும், Br^- அயனியை Br_2 ஆகவும், Fe^{++} அயனிகளை Fe^{+++} அயனிகளாகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றல், (d) அமிலக் கரைசலில் $KClO_3$ கொண்டு I^- அயனியை I_2 ஆகவும், Cl^- அயனியை Cl_2 ஆகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றல், (e) அமிலக்கரைசலில் $K_2Cr_2O_7$ கொண்டு, AsO_3^{---} அயனியை AsO_4^{---} ஆகவும், Mn^{++} அயனியை MnO_4^- SO_3^{--}ஐ SO_4^{--} ஆகவும் SO_4^{--}ஐ $S_2O_8^{--}$ ஆகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றல்.

11. Fe^{++} அயனி கொண்டு கீழ்க்கண்ட ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகளைச் செயல்பட வைக்கமுடியுமா? Cl_2 ஐ Cl^- ஆகவும், I_2 ஐ I^- ஆகவும், Sn^{++++} ஐ Sn^{++} ஆகவும் MnO_4^- ஐ அமிலக் கரைசலில் Mn^{++} ஆகவும் $Cr_2O_7^{--}$ ஐ அமிலக் கரைசலில் Cr^{+++} ஆகவும்.

12. கீழ்க்கண்ட பட்டியலில் எந்தெந்த உலோகங்கள் H^+ அயனியை H_2 ஆக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யும் (அதாவது அமிலத்திலிருந்து H_2 ஐ இடப்பெயர்ச்சி செய்யும்) Cd, Sn, Sb, Al மற்றும் Ag?

13. AgI-ன் அயனிப் பெருக்கம் $\sim 1 \times 10^{-16}$ தேவையான ஆக்ஸினேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிட்டு, 1*N*HI கரைசலிலிருந்து ஹைட்ரஜனைச் சில்வர் இடப்பெயர்ச்சி செய்ய முடியுமா எனப் பார்க்கவும்.

விடை :முடியும் ($E \approx -0.128$ வோல்ட்).

14. நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையும் Ag^+/Ag உம் கொண்ட மின்கலத்தில், $AgNO_3$ கரைசலுடன் சமானமான அளவு HCl கலந்துவிடப்பட்டது. AgCl-ன் அயனிப் பெருக்கத்தைப் பயன்

படுத்தி, மின்கலத்தில் மின்னூற்றல் எதிர்த்திசையில் பாய்ந்து செல்வதற்கு இது வழிவகுத்திடுமா எனப் பார்க்கவும்.

விடை: மின்னூற்றல் திசை மாறுது.

15. 14ஆவது கணக்கில் விவரித்த மின்கலத்தில் ஒரு மின்கலக் கரைசல் 0·1 *M* $AgNO_3$ ஆகும். இக் கரைசலுடன் தேவையான KCN திடப்பொருளைச் சேர்த்து, கரைசலில் CN^- அயனியின் அடர்வு 1 கி. அயனி'லிட்டர் ஆகும்படி செய்யப்பட்டது. $[Ag(CN_2]^-$ அணைவு அயனியின் நிலையில்லாமை மாறிலி 1×10^{-21} எனக் கொண்டு, மின்கலத்தின் மின்னூற்றல் திசை மாறியதா எனப்பார்க்கவும்.

விடை : ஆமாம்.

16. MnO_2/Mn^{++} மற்றும் $Cl_2/2Cl^-$ ஆகிய அமைப்புகளின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களைப் பயன்படுத்தி இரண்டுக்குமுள்ள வினையின் போக்கை அளவிடவும். சோதனைச்சாலையில் MnO_2ஐக் கொண்டு அடர் HCl-ல் இருந்து CP_2 எப்படி தயாரிக்கப்படுகிறது?

17. கீழ்க்கண்ட வினைகளின் சமநிலை மாறிலிகளைக் கணக்கிடுவதற்கு வேண்டிய வாய்பாடுகளைத் தருவிக்கவும்.

(a) $Sn^{++} + I_2 = Sn^{++++} \times 2I^-$

(b) $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{++} \rightleftharpoons Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$ அவற்றின் மதிப்பையும் கண்டு பிடிக்கவும். இரண்டு வினைகளில் எந்த வினை முற்றுப்பெறும் நிலையைக் கூடுதலாக அடைகிறது?

விடை: (a) $\log K = 13{\cdot}45$; $K = 2{\cdot}8 \times 10^{18}$; (b) $\log K = 63{\cdot}8$ $K = 6{\cdot}3 \times 10^{68}$.

18. 0·1*N* ஃபெர்ரஸ் உப்புக் கரைசலையும் 0.1*N* நான்கு இணைதிறன் கொண்ட சீரியம் உப்புக் கரைசலையும் தரம் பார்க்கையில் கிடைக்கும் வரைகோட்டில், மின்னழுத்தத் திருப்பம் உள்ள எல்லைகளையும், சமானநிலையையும் கணக்கிட்டுக் காணவும். Ce^{++++} அயனிகள் Ce^{+++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படுவதாகவும், Ce^{++++}/Ce^{+++} என்ற அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்த மதிப்பு + 1·55 வோல்ட் எனவும் கொள்ளவும். இத் தரம் பார்த்தலின் வரைகோடு, இரு பொருள்களின் தொடக்க அடர்வுகளைப் பொறுத்திருக்கின்றதா அல்லது H^+ அயனி அடர்வைப் பொறுத்திருக்கின்றதா என (இரு அடர்வுகளும் சமமெனக் கொள்ளவும்) விவரிக்கவும்.

விடை : எல்லையினளவு $E = 0{\cdot}944$ வோல்ட் இருந்து $E = 1{\cdot}376$ வோல்ட் வரை; சமான நிலைப்புள்ளி $E = 1.160$ வோல்ட்

இல் உள்ளது; வரை கோடு, அடர்வுகளைப் பொறுத்து அமைய வில்லை.

19. ஃபெர்ரஸ் உப்புக் கரைசலை $KClO_3$ கரைசலுடன் H^+ அயனி அடர்வு 1 என்று உள்ளபோது தரம் பார்க்கையில், சென்ற கணக்கில் செய்தபடியே கணக்கிடவும். அங்கு விடை கொடுத்த வினுக்களுக்கு இங்கும் விடை கொடுக்கவும். இவ் வினைக்குரிய சமன்பாட்டைக் கொடுக்கவும்.

விடை : எல்லையினளவு $E = 0{\cdot}944$ வோல்ட் இருந்து $E = 1.411$ வோல்ட் வரை; சமான நிலைப்புள்ளி $E = 1.344$ வோல்ட் இல் உள்ளது: கரைசலின் pH மதிப்பை மாறிலியாக்கினுல் வரை கோடு அடர்வுகளைப் பொறுத்து அமையாது.

20. 18ஆவது கணக்கில் தரம் பார்க்கையில், சமான நிலையில் மாற்றமடையாத Fe^{++} மற்றும் Ce^{++++} அயனிகளின் அடர்வு கள் எவ்வளவு?

விடை : $[Fe^{++}] = [Ce^{++++}] = 1{\cdot}9 \times ^{-8}$ கி. அயனி/லிட்டர்.

21. ரெட்–ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிகள் என்ருல் என்ன? எந்த வேதிமாற்றம் அவற்றை நிறமாற்றமடையச் செய்கிறது?

22. (a) KI கரைசலை ரெட்–ஆக்ஸ் நிலைகாட்டியாகப் பயன் படுத்த முடியுமா? (b) அயோடின் கரைசலுடன் பற்பல ஆக்ஸி ஜனிறக்கிகளைத் தரம் பார்க்கையில் பயன்படும் மாவுக்கரைசலை ரெட்-ஆக்ஸ் நிலைகாட்டி எனக் கொள்ளலாமா?

விடை : (a) ஆமாம் (b) இல்லை.

23. ஃபெர்ராயின் என்ற ரெட்–ஆக்ஸ் நிலைகாட்டியின் பரப்பைக் கணக்கிடவும்; அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற உருவம் ஆக்ஸிஜ னிறக்க உருவமாக மாறுவதைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$Fe\,(C_{12}H_8N_2)_3^{+++} + e \rightleftharpoons Fe\,(C_{12}H_8N_2)_3^{++}$$

வெளிர் நீலம் சிவப்பு

அதன் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு +1·14 வோல்ட் ஆகும்.

விடை: $E = 1{\cdot}082$ முதல் $E = 1{\cdot}198$ வரை

24. 23 ஆவது கணக்கிலுள்ள ஃபெர்ராயினுக்கு கீழ்க்கண்ட ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களில் என்ன நிறம்? 0·5, 1·0; 1·14; 1·20; 1·50 வோல்ட்· எந்த வேளையில் நிறம் மாருமல் அதே றத்தைக் கொண்டிருக்கும்?

25. ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினையின் வேகத்தை எந்தக் காரணிகள் நிர்ணயிக்கின்றன? வினையில் ஈடுபட்டிருக்கும் அமைப்புகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாட்டைப் பொறுத்து வினையின் வேகம் அமையுமா?

26. பல வேளைகளில் ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகளின் அடர்வுகள் அவ் வினைகளின் வேகத்தின்மேல் செலுத்தும் ஆதிக்கம் நிலைதாக்க விதி சுட்டிக்காட்டுவதைவிடக் குறைவாக இருப்பதை விளக்குக.

27. ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகள் பல இடைநிலைகளில் செயல்படுகின்றன என்பதற்கு ஆதாரம் என்ன?

28. சமச்சீருள்ள வினை வேகமாற்றங்களுக்கு என்ன காரணம் கொடுக்கலாம்? எடுத்துக்காட்டுகள் கொடுக்கவும்.

29. முதனிலை ஆக்சைடுகள் உண்டாகின்றன என்பதற்கு ஆதாரம் என்ன?

30. பிணைத்துவிடப்பட்ட ஆக்ஸிஜனேற்ற விளைவுகள் எவ்வாறு விளக்கப்படுகின்றன?

பெர்மாங்கனேட் தரம் பார்த்தல்
(Permanganate Titrations)

85. முறையின் பொதுவான விதிகள் (General Principles of the Method)

பர்மாங்கனேட்டு அயனியைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றுவது தான் இம் முறை. அமில, கார அல்லது நடுநிலை ஊடகத்தில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யலாம்.

அமிலக் கரைசலில் பர்மாங்கனேட்டு ஆக்ஸிஜனேற்றியாகச் செயல்பட்டால் ஏழு இணைதிறன் கொண்ட மாங்கனீஸ், Mn^{++} எதிர் அயனியாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் அடைகிறது. பயன்படுத்தப் பட்ட அமிலத்தின் மாங்கனீஸ் உப்பும் உண்டாகிறது. எடுத்துக் காட்டாக, $FeSO_4$ ஆக்ஸிஜனிறக்கியாக, H_2SO_4 உட்னிருக்கையில் செயல்பட்டால், வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

அல்லது அயனிச் சமன்பாட்டில்,

$$5Fe^{++} + MnO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

மாங்கனீஸின் இணைதிறனில் ஐந்து குறைவதைக் கொண்டு பார்க்கும்பொழுது $KMnO_4$ மூலக்கூறு 3 எலக்ட்ரான்களைக் கொள்கிறது எனத் தெரியும். கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டாலும் இதைக் காணலாம்.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e + Mn^{++} \longrightarrow 4H_2O$$

இங்கு, $KMnO_4$-ன் கிராம் சமான எடையாவது,

$$\text{கி. சமான எடை} = \frac{158 \cdot 03}{5} = 31 \cdot 61 \text{ கி.}$$

காரக் கரைசல் அல்லது நடுநிலைக் கரைசலில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் நடக்கும்பொழுது ஏழு இணைதிறன் கொண்ட மாங்கனீஸ், நான்கு இணைதிறன் கொண்ட MnO_2 ஆக[1] பழுப்பு நிற வீழ்படிவாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக,

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 8KOH \longrightarrow 2K_2CrO_4 + \downarrow 2MnO_2 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

MnO_4^- அயனியில் உண்டாகும் மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் பார்க்கலாம்.

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

ஆகவே, இங்கு $KMnO_4$-ன் கி.சமான எடையாவது,

$$\text{கி.சமான எடை} = \frac{158 \cdot 03}{3} = 52 \cdot 68 \text{ கி.}$$

அமிலக் கரைசலிலும் காரக் கரைசலிலும் வெவ்வேறு வகையில் வினைசெயல்படுவதைக் கீழ்க்கண்டபடி விளக்கலாம்: Mn^{++} அயனியும் MnO_2 உம் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறக் கூடியவை.

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O \qquad (1)$$

இச் சமன்பாட்டின்படி, கரைசலின், H^+ அயனி அடர்வு உயர உயர, வினை இடப்புறமிருந்து வலப்புறத்துக்குச் செல்லுமாதலால், MnO_2, Mn^{++} அயனிகளாக மாறுவதற்கேற்ற சூழ்நிலை உருவாகும். ஆகவே, தொடக்கத்தில் ஏதாவதொரு பொருளை $KMnO_4$ ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்வதால், MnO_2 உண்டாயினும், கரைசலின் H^+ அயனி அடர்வு உயர்ந்திருப்பதால், (1) ஆவது சமன்பாட்டின்படி MnO_2 ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்டு Mn^{++} அயனியாக மாறிவிடும். மாறாக, H^+ அயனி அடர்வு குறைந்துள்ளபோது (1) ஆவது சமன்பாட்டில் காட்டிய சமநிலை இடப்புறம் நகரும். ஆகவே, இச் சூழ்நிலையில் MnO_2 நிலைத்து நிற்கும்

1 மேலும் துல்லியமாகச் சொன்னால், நீரேற்றப்பட்ட $MnO(OH)_2$

ஆகையால், காரம் அல்லது நடுநிலைக் கரைசல்களில் வினை செயல்பட்டால் MnO_2 வீழ்படிவாகும்.

அமிலக் கரைசலில் தரம் பார்க்கும் பொழுது, அமிலத்தின் அளவு தேவைக்குக் குறைவாயிருப்பினும் MnO_2 வீழ்படிவாகும் என்பதை அறியவேண்டும்.

இரண்டு வகையாகத் தரம் பார்த்தலையும் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில், MnO_4^-/Mn^{++} மற்றும் MnO_4^-/MnO_2 ஆகிய இரண்டு அமைப்புகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தங்களைக் கவனிக்கவேண்டும். முதலாவதன் மதிப்பு, + 1·51 வோல்ட். இரண்டாவதன் மதிப்பு, 0·59 வோல்ட். ஆகையால், முதலாவது கணிசமான அளவு உயர்ந்திருக்கிறது தெரிகிறது.

ஆகவே, அமிலக் கரைசலில் பர்மாங்கனேட்டுக் காரக்கரைசலை விட, மிகமிக வலிமையுடன் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும். மேலும், காரக் கரைசலில் மிகப் பல ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் பர்மாங்னேட்டுடன் செயல்படுகின்றன. மேலும், அமிலக்கரைசலில் தரம் பார்க்கும்பொழுது, நிறமற்ற Mn^{++} அயனிகள் உண்டாகின்றன. கார, அல்லது நடுநிலைக் கரைசலில் கரும்பழுப்பு நிறமான MnO_2 வீழ்படிவாகி, (அல்லது $MnO(OH)_2$) சமான நிலையைத் துல்லியமாக நிர்ணயிப்பது கடினமாகி விடுகிறது. இக் காரணத்தால் அமிலக் கரைசலில் பர்மாங்கனேட்டு ஆக்ஸிஜனேற்றியாகப் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

86. அளவறி $KMnO_4$ கரைசலைத் தயாரித்தலும் சேமித்து வைத்தலும் (Preparation and Storage of Standard $KMnO_4$ Solutions)

பெர்மாங்னேட்டைக் கொண்டு தரம் பார்க்கையில் எந்த நிலைகாட்டியையும் பயன்படுத்துவதில்லை. பர்மாங்னேட்டின் அடர்வு, 0·01N ஆக இருந்தபோதிலுங்கூட, ஒரு துளி கரைசலை 50 மி.லி. கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும்பொழுது சேர்த்தால், இளஞ்சிவப்புநிறம் உண்டாகிவிடுமாகையால், 0·1N பர்மாங்க்னேட்டைப் பயன்படுத்த வேண்டியதில்லை. வழக்கமாக, 0·02N கரைசலைத்தான் பயன்படுத்துவது வழக்கம்.

பர்மாங்கனேட்டு, சுத்தமாக இருக்காது; MnO_2 போன்ற ஆக்ஸிஜறக்கப்பட்ட பொருள்கள் அதனுடன் இருக்கும் நீரில் தூசுகள் மூலமாக, அமோனியா மற்றும் அங்ககப் பொருள்கள் ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளாகச் செயல்பட்டுப் பர்மாங்கனேட்டை ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யும். இக் காரணங்களால், $KMnO_4$ கரைசல் தயார் செய்து சேமித்து வைத்தால், அதன் அடர்வு குறையத்தொடங்கும்.

இக் காரணத்தைக் கொண்டு பார்க்கும்பொழுது அளவறி பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலை நிறுத்து எடுத்துத் தயார் செய்யமுடியாது கரைசலைத் தயார்செய்து 7-10 நாட்கள் வைத்திருந்து பிறகு அளவறியவேண்டும்[1]. இந் நாட்களில் கரைசலிலுள்ள ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் முற்றிலும் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டு $KMnO_4$-ன் தரஅளவு மாருது நிற்கும். கரைசலைக் கொதிக்க வைத்தால், ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் முழுவதும் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையுமாகையால், நீண்ட நாட்கள்காத்திராமல் கரைசலைத் தயாரிப்பதை 2 மணி நேரத்தில் முடித்து விடலாம். $KMnO_4$ கரைசல் நிலைத்து நிற்பதற்காகவும், அதன் தரஅளவு மாருமலிருக்கவும், அதில் மாசுப்பொருளாக மற்கும் MnO_2ஐயும், நீரில் கரைந்துநிற்கும் அமோனியா மற்றும் அங்ககப் பொருள்களால் $KMnO_4$ ஆக்ஸிஜனிறக்கப்படுதலால், வீழ்படிவாகும் MnO_2 ஐயும் நீக்கிவிட வேண்டும். இல்லாவிட்டால், $KMnO_4$ சிதைவு அடைவதற்கு MnO_2 உதவிசெய்யும். மேலும் ரப்பர், தக்கை, காகிதம் போன்றவற்றைப் பர்மாங்கனேட்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யுமென்பதையும் மறக்கலாகாது. இப்பொருள்கள் $KMnO_4$ கரைசலுடன் இருக்கவிடக்கூடாது. எடுத்துக்காட்டாக, $KMnO_4$ கரைசலைக் காகிதம் வழியாக வடிகட்டக்கூடாது. பொக்குப்பளிங்குமூசை வழியாக வடிகட்டவேண்டும். அல்லது $KMnO_4$ கரைசலை வடிகுழாய் வழியாக MnO_2-ல் இருந்து பிரித்தெடுகக்வேண்டும்.

பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலை இருட்டான இடத்தில் வைத்திருக்கவேண்டும். அல்லது கறுப்புக் கண்ணுடிப் பாத்திரத்தில் இருக்கவேண்டும். ஏனெனில், வெளிச்சம்பட்டால் பர்மாங்கனேட்டுச் சிதைந்துவிடும்.

$$4KMnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 4MnO_2 \downarrow + 4KOH + 3O_2 \uparrow$$

மேற்கூறிய காரணங்களால், $KMnO_4$ கரைசலைக் கீழ்க் கண்டவாறு தயாரிக்கவேண்டும். ஒரு சாதாரணத் தராசைப் பயன்படுத்தி, ஒரு லிட்டர் 0·02 N கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு எவ்வளவு $KMnO_4$ படிகங்கள் வேண்டுமோ அவ்வளவை நிறுத்தெடுக்கவேண்டும். அதாவது, 0·02 × 31·61கி. உத்தேசமாக 0·63 கி. ஆகும். ஒரு பெரிய அளவு உருளை வழியாக ஒரு லிட்டர் நீரை அளந்தெடுக்கவும். $KMnO_4$ தாமதமாகக் கரையக்கூடிய பொருளாகையால், சிறிதளவு நீரை நன்ருகக் கொதிக்க வைத்து, $KMnO_4$ படிகங்களைக் கொஞ்சம் கொஞ்சமாகச் சேர்த்து

1 இந் நாட்களில் கரைசலிலுள்ள ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் முற்றிலும் ஆக்ஸிஜனேற்றபபட்டு $KMnO_4$-ன் தர அளவு மாருது நிற்கும். கரைசலைக் கொதிக்க வைததால், ஆகஸிஜனிறக்கிகள் முழுவதும் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையுமாகையால், நீண்ட நாட்கள காத்திராமல் கரைசல் தயாரிப்பதை 1—2 மணி நேரத்தில் முடித்து விடலாம்.

நன்ருகக் கலக்கிக் கரைசலைத் தயாரிக்கவும். அவ்வப்பொழுது கரைசலை இறுத்து எடுத்து, மேலும் மேலும் சுடு நீரைவிட்டுக் கரைக்கவும். படிகங்கள் கரைந்தவுடன்; கரைசலை ஆறவிட்டு மற்ருேர் ஒரு லிட்டர் அளவுக் குடுவைக்கு மாற்றவும். கோடு வரும்வரை நீரை விட்டு நன்கு குலுக்கிக் கரைசலை 7—10நாட்கள் வரைவிட்டுவைக்கவும். குடுவையை மூடி, இருட்டறையில் வைக்கவும். அல்லது கருப்புக் காகிதத்தைக் கொண்டு மூடி வைக்கவும். இந்த நாட்கள் முடிந்த பிறகு, வடிகுழாய் கொண்டு கரைசலை எடுத்துப் பயன்படுத்தவும்.

87 $KMnO_4$ கரைசலை அளவறிதல் (Standardization of $KMnO_4$ Solution)

$KMnO_4$ கரைசலை அளவறிதலுக்குப் பல முதனிலை அளவறி பொருள்களைப் பயன்படுத்தலாம். அவையாவன, $H_2C_2O_4.2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, As_2O_3, $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ உலோக இரும்பு முதலியனவாகும். இவற்றுள், மிக சௌகரியமானவை $Na_2C_2O_4$ உம். $H_2C_2O_4.2H_2O$ உம் தான். இவ்விரண்டு பொருள்களும் வேதிச் சுத்தமாகவும், அவற்றின் வாய்பாடுகளுக்குப் பொருத்தமானவையாகவும் இருத்தல் வேண்டும். $Na_2C_2O_4$ஐ நீரிலிருந்து மீண்டும் படிகமாக்கல் முறையில் சுத்திகரித்து, 240 – 250°C வெப்ப நிலையில் உலர்த்தவேண்டும். சோடியம் ஆக்ஸலேட்டில் படிக நீர் கிடையாது. நீரை உறிஞ்சாது மற்றும் பல நாட்களுக்குச் சிதைவுருமல் இருக்கும். ஆக்ஸாலிக் அமிலம் சுத்திகரிப்பதற்குச் சற்றுக் கடினமானது. ஆனல், இதுவும் நீரை உறிஞ்சாது. இருப்பினும், அதில் படிகநீர் உள்ளது. மேலும் அது பூக்கும் தன்மையுடையது. இப் பொருள்களைப் பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில் நிகழும் வினைகளின் சமன்பாடுகளாவன:

$$5Na_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2 \uparrow$$

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2 \uparrow$$

இரண்டு இடங்களிலும் $C_2O_4^{--}$ அயனி கீழ்க்கண்டபடி ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யப்படுகிறது.

$$C_2O_4^{--} - 2e = 2CO_2$$

ஆகவே $Na_2C_2O_4$ மற்றும் $H_2C_2O_4$. $2H_2O$ ஆகியவற்றின் கி. சமான எடைகளாவன: முறையே,

$$\text{கி. சமான எடை } Na_2C_2O_4 = \frac{134{\cdot}00}{2} = 67 \text{ கி.}$$

$$\text{கி. சமான எடை } H_2C_2O_4.\,2H_2O = \frac{126{\cdot}06}{2} = 63{\cdot}03 \text{ கி.}$$

முதனிலை அளவறி கரைசலைத் தயாரித்தல்: ஒரு பகுப்பாய்வுத் தராசு கொண்டு சுமாராக $0{\cdot}02 \times 67{\cdot}00 \times 25 \approx 0{\cdot}335$ கி. $Na_2C_2O_4$ அல்லது $0{\cdot}02 \times 63{\cdot}03 \times 0{\cdot}25 \approx 0{\cdot}315$ கி. $H_2C_2O_4.2H_2O$ ஐத் துல்லியமாக நிறுத்து எடுக்கவும். 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையில் இட்டு நீரைவிட்டுக் கரைத்து, கோடுவரை நிரப்பி நன்றாகக் குலுக்கவும். கரைசலின் நார்மாலிட்டியைக் கணக்கிடவும்.

தரம் பார்த்தல்: வசதியான அளவு (25 மி.லி.) முதனிலை அளவறி கரைசலைப் பிப்பெட்டால் எடுத்து, 10-15 மி லி. 2 *N* சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துச் சுமார் 70-80 செ. வரை சூடு செய்து (ஆக்ஸாலிக் அமிலம் சிதைந்து விடுவதால் கரைசலைக் கொதிக்க வைக்காதே). பியூரெட்டில்[1] $KMnO_4$ கரைசலை ஊற்றிப் பூஜ்யப் புள்ளிவரை நிரம்பவும். பிறைத் தளத்தின் அடி விளிம்பு சரியாகத் தெரியாவிடின், எல்லாக் காட்சிப் பதிவுகளையும் மேல் விளிம்பில் எடுக்கவும். இப்பொழுது முதனிலை அளவறி கரைசலுடன் $KMnO_4$ ஐத் துளித்துளியாக விடவும். முதலில் சேர்த்த துளியின் நிறம் மாறிய பிறகு, அடுத்த துளியை விடவும். முதல் துளி சற்றுத் தாமதமாக நிறமாற்ற மடையும். ஆயினும், சிறு அளவு இவ் வினைக்கு வேகமாற்றியாகவுள்ள Mn^{++} அயனிகள் உண்டானவுடன் நிறமாற்றம் மிக வேகமாக நடக்கும். சுமார், 1-2 நிமிடங்கள்வரை வெளிர் சிவப்புநிறம் மாருமல் இருப்பதை வினையின் முடிவு எனக் கொள்ளவேண்டும்.[2] துல்லியமான தரம் பார்த்தலை மூன்று தரம் செய்து சராசரி மதிப்பைக் காணவும் (ஒரு காட்சிப் பதிவிற்கும் மற்றொன்றிற்கும் 0·1 மி.லிட்டருக்குமேல் வேறுபாடு கூடாது).

கணக்கிடுதல்: $KMnO_4$ பருமனிலிருந்தும் முதனிலை அளவறி கரைசலின் பருமன் மற்றும் *N*–அளவு ஆகியவற்றிலிருந்தும் $KMnO_4$-ன் N-அளவைக் கணக்கிடவும்.

1 கண்ணடித் திருகுமூடியுள்ள பியூரெட் விரும்பத்தக்கது. சாதாரண பியூரெட்டையும் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், தரம் பார்த்து முடிந்தவுடன் $KMnO_4$ கரைசலைப் பியூரெட்டிலிருந்து கொட்டிவிட்டு, நீரைவிட்டுச் சுத்தமாகக் கழுவிவிடவேண்டும்

2 நீண்ட நேரம் வைத்திருந்தால் நிறம் சீராகக்குறைந்து கொண்டே வரும் ஏனெனில், $KMnO_4$ MnO_4 உடன் வினைபடத் தொடங்கும.

$$2KMnO_4 + 3MnSO_3 + 2H_2O \rightarrow 5MnO \downarrow {}_2K_2SO_4 + {}_2H_2SO_2$$

88. ஃபெர்ரஸ் அயர்ன், ஹைட்ரஜன் பெர்ஆக்சைடு, நைட்ரைட்டுகள் ஆகியவற்றை அளவிடல் (Determination of Ferrous Iron Hydrogen Peroxide and Nitrites)

ஃபெர்ரஸ் அயர்னை அளவிடல்: ஃபெர்ரஸ் அயர்னைப் பருமனறி முறையில் அளவீடு செய்தல் பர்மாங்கனேட்டுக் கொண்டு அளவீடு செய்யும் மிக முக்கியமான முறைகளில் ஒன்றாகும். $KMnO_4$ உடன் தரம் பார்க்கப்படும் ஃபெரஸ் உப்பு ஃபெர்ரிக் உப்பாக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது.

$$2KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + (K_2SO_4 + 8H_2O$$

$KMnO_4$-ன் பருமனிலிருந்தும் அதன் N-அளவிலிருந்தும் அளவு காணவேண்டிய ஃபெர்ரஸ் கரைசலிலுள்ள அயர்னைக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, மோர்ஸ் உப்பில் $(NH_4)_2SO_4 . FeSO_4 . 6H_2O$) உள்ள அயர்னைக் கீழ்க்கண்டபடி அளவிடலாம்.

250 மி.லி. அளவுக் குடுவையில் கரைத்தால் 0.02 N அளவு கிடைக்குமளவுக்குள்ள மோர்ஸ் உப்பை நிறுத்து எடுக்கவும். உப்பைக் கரைக்கும்பொழுது, குடுவையில் பாதி அளவுக்கு 2N சல்பூரிக் அமிலத்தை எடுத்துக்கொள்ளவும். முடிவில் காய்ச்சி வடித்த நீரை விட்டுக் கோடு வரும்வரை நிரப்பவும். பிறகு, ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைச் சூடு செய்ததுபோல் இங்கு, அயர்ன் கரைசலைச் சூடுசெய்யாமல், குளிர்ந்த நிலையிலேயே தரம் பார்க்கவும். சூடுசெய்தால் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் அயர்னை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும்.

தேவையான அளவு (சுமார் 25 மி. லி.) மோர்ஸ் உப்புக் கரைசலைப் பிப்பெட்டுமூலம் எடுத்து, $KMnO_4$ உடன் இளஞ் சிவப்புநிறம் வரும்படி தரம் பார்க்கவும். இம் முறை துல்லியமாகத் தரம் பார்த்த அளவின் சராசரி மதிப்பைக் காணவும். தரம் பார்க்கப் பயன்படுத்தப்பட்ட $KMnO_4$ கரைசலின் பருமன் மற்றும் N அளவு ஆகியவற்றிலிருந்து, $FeSO_4$-ன்N அளவைக் கணக்கிடவும். வழக்கமான முறையில் மாதிரிப் பொருளில் உள்ள உப்பின் எடையைக் கணக்கிட்டு, பிறகு மோர்ஸ் உப்பில் உள்ள அயர்னின் சதவீதத்தைக் கணக்கிடவும். வினையில் அயர்ன் அணு ஓர் எலக்ட்ரானைக் கொடுப்பதால், அயர்னுடைய கி. சமான எடை ஒரு கிராம் அணுவான 55·85 கிராமுக்குச் சமம்.

ஆக்ஸாலிக் அமிலம், அதன் உப்புகள், ஃபெர்ரஸ் உப்புகள் போன்ற பற்பல ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு 1·51 வோல்ட்டைவிடக் குறைவாயிருப்பவற்றை, பர்மாங்கனேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்க்கலாம். அவ்

வகையான பொருள்களாவன: நைட்ரைட்டுகள் (நைட்ரஸ் அமிலத்தின் உப்புகள்) தையோசயனேட்டுகள் (HCNS உடைய உப்புகள்), பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோசையனைடு, $K_4Fe(CN)_6$, ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு H_2O_2 ஆர்சீனியஸ் அமிலமும் அதன் உப்புகளும் போன்றவையாகும். ஹைட்ரஜன் பெர்ஆக்சைடு மற்றும் நைட்ரைட்டு போன்றவற்றை அளவிடலைச் சற்று விரிவாகப் பார்ப்போம்.

ஹைட்ரஜன் பெர்ஆக்சைடை அளவிடல், H_2O_2: இவ் வளவீடு கீழ்க்கண்ட வினையைப் பொறுத்துள்ளது.

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5O_2 \uparrow + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

இச் சமன்பாட்டின்படி H_2O_2 ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகச் செயல் பட்டு ஆக்ஸிஜனாக, ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது.

$$H_2O_2 - 2e \longrightarrow O_2 + 2H^+$$

ஆகவே,

$$H_2O_2\text{-ன் கி. சமான எடை} = \frac{M}{2} = \frac{34{\cdot}02}{2} = 17{\cdot}01 \text{ கி.}$$

கடையில் விற்கும் H_2O_2வில் 3% H_2O_2 உள்ளமையால் அதை நீர்விட்டு வளாவ வேண்டும். அளவீடு செய்வதற்குத் துல்லிய மாக நிறுத்தெடுத்த H_2O_2 கரைசலை நீர்விட்டு 250மி.லி. அளவுக் குடுவையில் வளாவி 0·02 *N* கரைசல் கிடைக்கும்படிசெய்யவேண் டும். தேவையான (25 மி.லி.) அளவைப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு எடுத்து 5–10 மி.லி. சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து, பர்மாங்க னேட்டுடன் தரம் பார்க்கவும். இரண்டு மூன்றுமுறை தரம் பார்த்துக் காட்சிப்பதிவுகளின் சராசரியை எடுத்து, வழக்கமாகச் செய்வது போன்று H_2O_2-ன் *N* அளவைக் கணக்கிடவும். மொத்த மாக எடுத்துக்கொண்ட H_2O_2-ன் அளவை (அதாவது 250 மி.லிட்டரில்), பிறகு கணக்கிட்டு முடிவைச் சதவீதத்தில் கொடுக்கவும்.

நைட்ரைட்டுகளை அளவிடல்: இவ் வளவீடு கீழ்க்கண்ட வினையைப் பொறுத்திருக்கும்.

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{++} 3H_2O$$

NO_2^- அயனிகளை NO_3^- அயனிகளாக ஆக்ஜனேற்றம் செய் வதைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாமாகையால்,

$$NO_2^- + H_2O - 2e \longrightarrow NO_3^- + 2H^+$$

$NaNO_2$ போன்ற நைட்ரட்டின் சமான அளவு,

$$\text{கி. சமான அளவு} = \frac{M}{2} = \frac{69{\cdot}00}{2} = 34{\cdot}50 \text{ கி.}$$

இவ் வளவீட்டின் ஒரு குறிப்பிடத்தக்க பண்பானது, நைட்ரைட்டுகள் அமிலங்களால் எளிதில் சிதைவடைந்து நைட்ரஜன் ஆக்சைடுகளாக மாறுகின்றன.

$$2NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow 2HNO_2 \longrightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$$

ஆகவே, தரம் பார்க்கும் முறையை மாற்றியமைத்தால்தான் இழப்பைத் தவிர்க்க முடியும். இம் முறையில் அமிலம் கலந்த பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலை நடுநிலையிலுள்ள நைட்ரைட்டுடன் தரம் பார்க்கவேண்டும். இதற்கு எதிரான முறையில் அன்று. நைட்ரைட்டுக் கரைசல், $KMnO_4$ கரைசலுடன் தொடர்பு கொண்டவுடனேயே நைட்ரேட்டாக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுவதால், நைட்ரஜன் ஆக்சைடுகள் உண்டாவதில்லை.

அளவீடு செய்வதற்கு, 250மி.லி. அளவுக் குடுவையில் உத்தேசமாகக் 0·02N கரைசலைக் கொடுப்பதற்குத் தேவையான நைட்ரேட்டுக் கரைசலை நிறுத்து எடுத்துக் கரைத்துக் கோடுவரை நிரப்பவும். பிறகு, ஒரு பியூரெட் அல்லது பிப்பெட்டுக் கொண்டு 25மி.லி. அளவறி $KMnO_4$ கரைசலை ஒரு 500மி.லி. கூம்புக் குடுவையிலெடுத்துச் சுமராக அதே பருமனுக்கு (1:4) நீர்த்த H_2SO_4 கரைசலைச் சேர்க்கவும். கரைசலை 250மி.லிட்டருக்கு வளாவி, இளஞ் சூடுசெய்யவும். பிறகு, ஒரு துளி நைட்ரைட்டுக் கரைசல் நிறமாற்றம் செய்யும்வரை தரம் பார்க்கவும். தரம் பார்த்த இரண்டு மூன்று முறை திரும்பத் திரும்பச் செய்து, ஒத்ததான காட்சிப் பதிவுகளின் சராசரி மதிப்பைக் கணக்கிட்டுப் பர்மாங்கனேட்டின் பருமன், மற்றும் N-அளவு, நைட்ரைட்டின் பருமன் ஆகியவற்றிலிருந்து நைட்ரைட்டின் N-அளவைக் கணக்கிடவும். நைட்ரைட்டின் N-அளவிலிருந்து, மாதிரியிலுள்ள நைட்ரைட்டின் மதிப்பைக் கணக்கிட்டு, முடிவைச் சதவீதத்தில் கொடுக்கவும்.

இவ்வகையான நேர்முறை அளவீடுகளுடன் கூடப் பலவகையான சுற்றுமுறை அளவீடுகளும் உள்ளன. இவை பதிலீடு, அல்லது எஞ்சியதைத் தரம் பார்த்தல் ஆகியவை. குறிப்பிடத்தக்க சில எடுத்துக்காட்டுகளை இங்குக் காண்போம்.

89. ஃபெர்ரிக்குளோரைடு கரைசலில் இரும்பை அளவிடல் (Determination of Iron in Ferric Chloride Solution)

ஃபெர்ரிக் உப்புகள் பர்மாங்கனேட்டால் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுவதில்லை. Fe^{+++} அயனிகளை Fe^{++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜ

னிறக்கம் செய்த பிறகுதான், அவற்றைக் கரைசலில் அளவீடு செய்யலாம். இந்த ஆக்ஸிஜனிறக்க வினையை, H_2S, பற்பல உலோகக் கலவைகள், $SnCl_2$ கரைசல் போன்றவற்றால் செயல் படுத்தலாம்.[1] மிகவும் பயனுள்ள கீழ்க்காணும் முறையில் $FeCl_3$ ஐ $SnCl_2$ கொண்டு ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படுகிறது. உடன் HCl இருக்கவேண்டும்.

$$2FeCl_3 \times SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

உபரியாக உள்ள $SnCl_2$ ஐ $KMnO_4$ ஆக்ஸிஜனேற்றி விடுமாகை யால் அதை முழுவதுமாக விலக்கிவிடவேண்டும். $HgCl_2$ கரை சலைச் சேர்த்து இதைக் கீழ்க்கண்டபடி விலக்கலாம்.

$$SnCl_2 + 2HgI_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

மெர்க்கூரஸ் குளோரைடு, வெள்ளைப்பட்டுப் போன்ற வீழ்படி வாக விலகும். இவ்வீழ்படிவை வடிகட்டி விலக்காமல், கரைசலைப் பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கலாம். கீழ்க்கண்ட வினை செயல்படுகிறது.

$$5FeCl_2 + KMno_4 + 8HCl \longrightarrow 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O$$

இப் பகுப்பாய்வில் கீழ்க்கண்டவற்றை நினைவிலிருத்த வேண்டும்.

1. வீழ்படிவான Hg_2Cl_2 ஐயும் பர்மாங்கனேட்டு ஆக்ஸி ஜனேற்றம் செய்யக்கூடும். இருப்பினும், எஞ்சியுள்ள $SnCl_2$ மிகக் குறைவாயிருப்பின், Hg_2Cl_2 வீழ்படிவும் அளவில் குறைவா யிருக்குமாகையால், அது பர்மாங்கனேட்டுடன் தாமதமாகச் செயல்படும். அதனால், குறிப்பிட்ட அளவு பிழை உண்டாகாது. மாறாக, அதிக அளவில் Hg_2Cl_2 வீழ்படிவு உண்டானால் அதிலும் குறிப்பாகக் கீழ்க்கண்ட வினையில் காட்டியபடி மேலும் ஆக்ஸி ஜனிறக்கமடைந்து உலோகப் பாதரசமாகக் கரும் பழுப்பு வீழ்படிவு உண்டானால்,

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2Hg \downarrow$$

தரம் பார்க்கும் பொழுது வெகு எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து பிழையுள்ள முடிவுதான் கிடைக்கும்.

எஞ்சியுள்ள $SnCl_2$ அளவு மிகக் குறைவாயிருத்தல்தான் இம் முறையில் துல்லியமான முடிவு கிடைக்க அடிப்படைத் தகுதி யாகும். $FeCl_3$-ன் மஞ்சள் நிறம் மாறும்வரை $SnCl_2$ ஐத்

[1] உலோகங்கள், உலோகக் கலவைகள் ஆகியவற்றால் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்வது விரிவாக, 93ஆவது பிரிவில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

துளித்துளியாகச் சேர்த்து, பிறகு ஒன்று அல்லது இரண்டு துளிகளை உபரியாகச் சேர்க்கவேண்டும்.

2. தரம்பார்த்தல் முடிந்தவுடன் கரைசலைவிட்டு வைத்திருந்தால், $KMnO_4$ உம் Hg_2Cl_2 உம் செயல்படுவதால் கரைசலின் இளஞ்சிவப்பு நிறம் சற்று வேகமாகவே மாறும். ஆகவே, முதன் முதலில் இளஞ்சிவப்புநிறம் தோன்றிச் சுமார் 30 வினாடிகள் மாறுமலிருக்கையில் தரம் பார்த்தலை நிறுத்தவேண்டும். கரைசலை அதிக அளவு நீரைவிட்டு வளாவினால், தரம் பார்த்தலின் முடிவு நிலையை எளிதில் காணலாம்.

3. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் இருக்கும் கரைசலுடன் ஃபெர்ரஸ் உப்பு இருக்கும்பொழுது பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்த்தால், Cl^- அயனிகள் Cl_2 மூலக்கூறுகளாக ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையுமாதலால், அதிக அளவு $KMnO_4$ தேவைப்படும். அதனால் முடிவும் பிழைபடும் (84ஆவது பிரிவு).

இதைத் தவிர்க்க, ஈரிணைதிறன் கொண்ட மாங்கனீஸ் உப்பு உடனிருக்கையில் தரம் பார்த்தால், Cl^- அயனிகளை இம் மாங்கனீஸ் அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையாமல் காப்பாற்றும். மேலும் H_3PO_4 அமிலம் Fe^{+++} அயனிகளை நிறமற்ற $[Fe(PO_4)_2]^{---}$ அணைவு அயனிகளாக மாற்றி, அதன் காரணமாகக் கரைசலின் மஞ்சள் நிறத்தை மாறச் செய்யும். ஃபெர்ரிக் குளோரைடு நீராற் பகுக்கப்படுவதாலுண்டாகும் மஞ்சள் நிறம் விலகுவதால், முடிவு நிலையை எளிதில் கண்டுகொள்ளலாம். நடைமுறையில் சிறிப்பாகத் தயாரித்த தடுப்புக் கரைசல் உடனிருக்க, தரம் பார்க்கப்படுகிறது. இக் கரைசலில் குறிப்பட்ட அடர்வுள்ள $MnSO_4$, H_3PO_4, H_2SO_4[1] உள்ளன.

வழிமுறை : பகுப்பாய்வு செய்ய வேண்டிய $FeCl_3$ கரைசலை (0·1–0·3கி. அயர்ன் உள்ளது) 250மி.லி. அளவுக் குடுவையிலிட்டு, கோடுவரை நீரை நிரப்பி நன்கு குலுக்கவேண்டும். பிறகு வசதியான அளவு (25மி.லி.) கரைசலைப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு வெளியிலெடுத்துப் பெரிய கூம்புக் குடுவையிலிட்டு, 10மி.லி. (1:1) நீர்த்த HCl ஐச் சேர்த்துக் கொதிநிலை வரும்வரை கரைசலைச் சூடுசெய்யவும்.[2] புன்சன் அடுப்பை எடுத்துவிட்டு, மிக எச்சரிக்

1 தடுப்புக் கரைசலைத் தயாரிக்க, 67 கி. $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ படிகங்களை 500–600 மி.லி. நீரில் கரைக்க வேண்டும். இக் கரைசலுடன் 139 மி.லி. H_3PO_4 உம் (ஒப்பு அடர்த்தி 1·7), 130 மி.லி. H_2SO_4 உம் (ஒப்பு அடர்த்தி 1·84) சோகக வேண்டும. பிறகு கரைசலை ஒரு லிட்டர் அளவுக்கு நீரைவிட்டு வளாவவேண்டும்.

2 சூடேறறியவுடன் கரைசல் முனைப்புள்ள மஞ்சள் நிறம் பெறும். இதனால் Fe^{+++} அயனிகள் முழுவதும் $SnCl_2$ஆல், ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்பட்டு விட்டனவா என அறிய முடியும். ஏனெனில் கரைசல் நிறமற்றதாகி விடுகிறது.

கையுடன் $SnCl_2$ கரைசலைத் துளித்துளியாக நன்றாகக் கலக்கிக் கொண்டே சூடான மஞ்சள் நிறமுள்ள கரைசலில் ஊற்றவும்[1]. முதல் துளியைச் சேர்த்தவுடன் அடுத்த துளியைச் சேர்ப்பதற்கு முன்னால், சற்று நிதானிக்கவும். மஞ்சள் நிறமுள்ள கரைசலின் நிறம் அனேகமாக முழுவதும் மாறும்நிலையில் இருக்கும்பொழுது, $SnCl_2$ கரைசலுடன் சம அளவுக்கு நீரைச் சேர்க்கவும். இப்படி நீர்த்த கரைசலில் 'ஒரு துளியைச் சேர்க்கையில் நிறம் மாறுவதைக் கவனிக்கவும். Fe^{+++} அயனிகள் முழுவதும் ஆக்ஸிஜனிறக்க மடைந்து விட்டதை உறுதிப்படுத்த, ஒன்று அல்லது இரண்டு துளி $SnCl_2$ கரைசலைச் சேர்க்கவும் (அதற்குமேல் சேர்ப்பது தீங்கிழைக்குமாகையால், அதற்குமேல் சேர்க்கக் கூடாது (1)ஆவது குறிப்பைப் பார்க்கவும்). கரைசலைக் குளிரவைத்து, 100மி.லி. குளிர்ந்த நீரைவிட்டு வளாவி, 20மி.லி. $HgCl_2$ கரைசலைச் சேர்த்து[2], நன்றாகக் கலக்கிவிட்டுச், சுமார் 2 நிமிடங்கள் விட்டு வைக்கவும். சிறு அளவு பட்டு வெள்ளை வீழ்படிவு அல்லது கலங்கல் உண்டாகவேண்டும். சரியானபடி Fe^{+++} அயனி ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படாவிடில், அதிக அளவு வீழ்படிவு உண்டாகும். மேலும் வீழ்படிவு பழுப்பு நிறமுள்ளதானால், வினையை மீண்டும் செயல்படவிட வேண்டும்.[3]

வீழ்படிவை வடிகட்டாமல் 200மி.லி. குளிர் நீரைச்சேர்த்து, 6–8மி.லி. தடுப்புக் கரைசலையும் சேர்த்துப் பிறகு, பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலுடன் இளஞ்சிவப்பு நிறம் சுமார் 30வினாடிகள் நிலைத்திருக்கும்வரை தரம் பார்க்கவும் (இரண்டாவது குறிப்பைப் பார்க்கவும்). துளிகளை எளிதில் எண்ணக் கூடியபடி $KMnO_4$ கரைசல் துளிகளைச் சேர்க்கவும். முடிவு நெருங்கும்பொழுது முந்திய துளியின் நிறம் மாறிய பிறகு, அடுத்த துளியைச் சேர்க்கவும். அளவீடலை இரண்டு மூன்றுமுறை மீண்டும் செய்து ஒத்த முடிவுகளின் சராசரியை எடுத்துக்கொள்ளவும்.

கணக்கிடல் : அளவிடவேண்டிய பொருளின் அடர்வைத் தர அளவில் காட்டிக் கணக்கிடுவோம். முதலில் இரும்புக்கு வேண்டிய பர்மாங்கனேட்டுத் தர அளவை, அதாவது, ஒரு மி.லி. கரைசலிலுள்ள பர்மாங்கனேட்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யக்கூடிய Fe^{++} அயனிகளைக் கிராமில் காட்டும் அளவைக் கண்டுபிடிப்போம். $KMnO_4$-ன் *N*. அளவு 0.02025 ஆனால், 1மி.லி. கரைசலின்

1 150கி. $SnCl_2 \cdot 2H_2$ ஐ 100மி.லி. அடர் HCl-ல் கரைத்து, 1லிட்டருக்கு நீரைவிட்டு வளாவவேண்டும்.

2 60கி. $HgCl_2$ ஐ, சுடு நீரில் கரைத்து 1லிட்டருக்கு வளாவவேண்டும்.

3 வீழ்படிவு உண்டாகவில்லையானால், போதிய அளவு $SnCl_2$ சேர்க்கப்படவில்லை என்பதாகும். இப்பொழுதும் அளவிடுதலை மீண்டும் செய்யவேண்டும்.

$\frac{0.02025}{1,000}$ கி.சமான எடை $KMnO_4$ உள்ளது. இதே அளவு கி.சமான எடை அளவு Fe இவ் வினையில் ஆக்ஸிஜனேற்றப் பட்டுள்ளது. இரும்பின் கி.சமான எடை 55·85கி. ஆகையால்,

$$T_{KMnO_4}/Fe = \frac{0.02025 \times 55.85}{1,000} = 0.001131 \text{ கி. Fe/மி.லி.}$$

அளவுகாண வேண்டிய கரைசல் 25மி.லி.க்குத் தரம் பார்க்கும் 24·20 மி.லி $KMnO_4$ கரைசல் தேவையானல், 250மி.லி. கரைசலில் உள்ள மொத்த Fe அளவு வருமாறு :[1]

$$Q250 = 0.001131 \times 24.20 \times 10 = 0.2737 \text{கி.}$$

மேலே சொன்ன அளவிடலுக்கு பதிலீடுமுறை எனப் பெயர். ஏனெனில், $FeCl_3$ஐ $KMnO_4$ உடன் தரம் பார்க்க முடியாதாகையால், அதற்குச் சமான அளவு $FeCl_2$ஐத் தரம் பார்த்துப் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. மாலிப்டிக் அமில (H_2MoO_4) உப்புகள், வெனடிக் அமில (HVO_3) உப்புகள் $K_3Fe(CN)_6$ போன்றவற்றை அளவீடு செய்வதற்கும் பதிலீடுமுறை (முதனிலை ஆக்ஸிஜனிறக்கம்) பயன்படும். ஈரிணைதிறன் கொண்ட குரோமியமாக நாகத்தைக் கொண்டு மூவிணை திறன் கொண்ட குரோமியத்தையும் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து பிறகு பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கலாம்.

90. பொட்டாசியம் டைக்ரோமேட்டு கரைசலிலுள்ள குரோமியத்தை அளவிடல் (Determination of Chromium in Potassium Dichromate Solution)

பொட்டாசியம் டைக்குரோமேட்டு ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றி ஆகையால், $FeCl_3$ போன்றே இதையும் $KMnO_4$ உடன் தரம் பார்க்க முடியாது. அதை Cr^{+++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யவும் முடியாது. ஏனெனில், Fe^{++} அயனிகளைவிட $E_0 = +0.77$ வோல்ட்) Cr^{+++} அயனிகள் ($E_0 = +1.36$ வோல்ட்) வலிமை குறைந்த ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள். இருப்பினும், பெர்மாங்கனேட்டைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும்பொழுது, அமிலக் கரைசலில் டைக்ரோமேட்டு Fe^{++} அயனிகளை ஆக்ஸிஜனேற்றும் வினையைப் பயன்படுத்திக்கொள்ளலாம்.

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3$$
$$Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

1 வழக்கமான முறையிலும் கணக்கிட முடியும். அதாவது முதலில் $FeCl_2$ கரைசலின் N—அளவைக் கண்டுபிடித்து, பிறகு, 250 மி.லி. கரைசலில் எவ்வளவு இருப்பு, இருக்கிறது எனக் கணக்கிடுதல்.

H_2SO_4 உடனிருக்கையில் அளவிடப்படவேண்டிய $K_2Cr_2O_7$ கரைசலுடன். துல்லியமாக அளந்தெடுத்த $FeSO_4$ அளவறி கரைசலை உபரியாகச் சேர்த்தால், எஞ்சிய $FeSO_4$ கரைசலை $KMnO_4$ உடன் தரம் பார்த்து, $K_2Cr_2O_7$ உடன் செயல்பட்ட அளவை இரு அளவுகளின் வேறுபாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம். பிறகு தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட டைக்ரோமேட்டுக் கரைசலில் உள்ள குரோமியத்தைக் கணக்கிடலாம்.

அடிக்கடி பருமனறி பகுப்பாய்வில் பயன்படுத்தப்படும் இம் முறைக்கு எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கும் முறை (அல்லது தங்கி இருப்பதைத் தரம் பார்க்கும் முறை) எனப் பெயர். இங்கு, $FeSO_4$ ஐவிட, மேலும் அதிக வலிவுடன் நிலைத்துநிற்கும் Fe^{++} சேர்மத்தைப் பயன்படுத்துவது சௌகரியமாயிருக்கும். இதற்கு $(NH_4)_2$ SO_4 $FeSO_4$. $6H_2O$, என்ற மோர்ஸ் உப்புப் பயன்படுகிறது இருந்தபோதிலும், இந்த உப்பின் தர அளவும் எளிதில் மாறிவிடுதால், அளவீடு செய்யும்பொழுது அதையும் முதலில் அளவிடவேண்டும் .

வழிமுறை: 0·15–30 கி. $K_2Cr_2O_7$ உப்புக் கொண்ட கரைசலை 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையில் நீரைவிட்டு வளாவவும். இதில் 25 மி.லி, கரைசலைப் பிப்பெட்டைக் கொண்டு எடுத்துச் சுமார், 10-15 மி.லி. பருமனுள்ள 2 N H_2SO_4 கரைசலுடன் சேர்க்கவும். மற்றொரு பியூரெட்டிலிருந்து அதே குடுவையில் 40 அல்லது 50மி.லி. சுமாராக 0·02N மோர்ஸ் உப்புக் கரைசலைத் துல்லியமாக அளந்துவிடவும். பச்சை நிறமுள்ள (Cr^{+++} அயனிகளின் நிறம்) கரைசலைச் சுமார், 100 மி.லி. அளவுக்கு வளாவவும். பிறகு, $K_2Cr_2O_7$ உடன் செயல்படாது எஞ்சி நிற்கும் மோர்ஸ் உப்பைப் பர்மாங்கனேட்டைக்கொண்டு தரம் பார்க்கவும். ஒரு துளி பர்மாங்கனேட்டுச் சேர்த்தவுடன் பழுப்புநிறம் (பச்சை நிறமுடைய Cr^{+++} அயனிகளும், இளஞ்சிவப்பு நிறமுடைய MnO_4^- அயனிகளும் சேர்ந்த நிறம்) வரும்வரை தரம் பார்க்கவும். இதற்கு மேலும் ஒன்று, அல்லது இரண்டு துளி பர்மாங்கனேட்டைச் சேர்த்தால், துல்லியமான இளஞ்சிவப்பு நிறமுண்டாகும். ஆனல், கரைசல் இந் நிலையில் தரம் பார்க்கும் எல்லையைத் தாண்டிவிட்டது. தரம் பார்த்ததலை மீண்டும்மீண்டும் இரண்டுமூன்று முறை செய்து சராசரி முடிவை எடுத்துக்கொள்ளவும். மற்றும் 25மி லி. மோர்ஸ் உப்புக் கரைசலை H_2SO_4 உடனிருக்கையில் இரண்டு மூன்று தடவை பர்மாங்கனேட்டுன் தரம் பார்க்கவும்.

கணக்கிடுதல்: 25 மி.லி. $K_2Cr_2O_7$ கரைசலுடன் 40 மி.லி. மோர்ஸ் உப்புக் கரைசலைச் சேர்த்ததாகக் கொள்வோம். எஞ்சிய

மோர்ஸ் உப்புக் கரைசலுக்கு 14·20 மி.லி. 0·02025 *N* $KMnO_4$ கரைசல் தேவைப்பட்டதாகக் கொள்வோம். அதே வேளையில் $K_2Cr_2O_7$ இல்லாதபோது 25 மி.லி. மோர்ஸ் உப்புக் கரைசலுக்கு 24·3 மி.லி. பர்மாங்கனேட்டுத் தேவைப்படுகிறது. குரோமியத்தின் அளவைக் கணக்கிடுவதற்குக் கீழ்க்கண்ட இரு முறைகளையும் பார்ப்போம்.

1. $K_2Cr_2O_7$ இல்லாதபோது, 40 மி.லி. மோர்ஸ் உப்புக் கரைசலுக்கு எத்தனை மி.லி. $KMnO_4$ கரைசல் தேவைப்படும் என்பதை முதலில் கணக்கிடுவோம். விகித சமவழியில் கணக்கெடுத்தால்,

25·00 மி.லி. மோர்ஸ் உப்பு 24·30 மி.லி. $KMnO_4$ உடன் செயல்படுகிறது.

40·00 „ „ *x* „ „

$$x = \frac{40 \cdot 00 \times 24 \cdot 30}{25} = 38 \cdot 89 \text{ மி.லி.}$$

உண்மையில் மோர்ஸ் உப்பில் ஒரு பகுதியை முன்னமேயே $K_2Cr_2O_7$ ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்துவிட்டதால், எஞ்சிய உப்பு, 14·20 மி.லி. $KMnO_4$ உடன் செயல்படுகிறது, ஆகவே, அளவு தெரியாத $K_2Cr_2O_7$ கரைசலில் 25 மி.லி. பருமனில் 38·89—14·20 = 24·69 மி.லி. 0·02025 *N* $KMnO_4$ கரைசலுக்குச் சமானமான அளவு உள்ளது. ஆகவே, $K_2Cr_2O_7$ உடைய *N* அளவை *N* எனக் குறிப்பிட்டால்,

$$25 \cdot 00 \times N = 24 \cdot 69 \times 0 \cdot 02025$$

ஆகையால்,

$$N = \frac{24 \cdot 69 \times 0 \cdot 02025}{25 \cdot 00} = 0 \cdot 02000$$

250 மி.லி.-ல் உள்ள $K_2Cr_2O_7$ -ன் எடையை இம் முடிவிலிருந்து வழக்கமான முறையில் கணக்கிட்டுவிடலாம். இதிலிருந்து, Cr எடையைக் கணக்கிடலாம். $K_2Cr_2O_7$-ன் மொத்த எடையைக் கணக்கிட வேண்டியதில்லை. மொத்த அளவு குரோமியத்தின் எடையைக் கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம். ஒரு கிராம் சமான எடை $K_2Cr_2O_7$-ல் ஒரு கிராம் சமான எடை குரோமியம் கொண்டது. அதன் அளவு ஒரு கிராம் அணுவில் மூன்றில் ஒரு பங்கு ஆகும் $\frac{52 \cdot 00}{3} = 17 \cdot 33$ (இவ்வினையில் ஆறு இணைதிறன் கொண்ட குரோமியம் மூன்று எலக்ட்ரான்களைப் பெறுகிறது).

ஆகவே, 250 மி.லி. கரைசலிலுள்ள $K_2Cr_2O_7$ -ன் அளவைக் கிராம் சமான எடையில் கண்டுபிடித்த பிறகு, இதைக் குரோமியத்தின் கிராம் சமான எடையால் பெருக்கினால், குரோமியத்தின் எடையைக் கிராமில் அடையலாம்.

$$Q_{250} = \frac{0{\cdot}02000 \times 250 \times 17{\cdot}33}{1.000} = 0{\cdot}08665 \text{ கி. குரோமியம்}$$

2. முதலில் மோர்ஸ் உப்பின் N-அளவைக் காணவும்

$$N \times 25{\cdot}00 = 0{\cdot}02025 \times 24{\cdot}30$$

ஆகையால்,

$$N = \frac{0{\cdot}02025 \times 24{\cdot}30}{25{\cdot}00} = 0{\cdot}01969$$

தரம் பார்த்தலில் பயன்படுத்தப்பட்ட மோர்ஸ் உப்புக் கரைசல் மற்றும் பெர்மாங்கனேட்டுக் கரைசல் ஆகியவற்றில் உள்ள பொருள்களின் எடையை மில்லி கிராம் சமான எடையில் கணக்கிடுவோம். 1 மி.லி. மோர்ஸ் உப்புக் கரைசலில் 0·01969 மி. கிராம் சமான எடையுள்ள உப்பு இருப்பதால், 40·00 மி.லி. -ல்,

$$0{\cdot}01969 \times 40{\cdot}00 = 0{\cdot}7876 \text{ மி, கி. சமான எடை}$$

எஞ்சி நின்ற மோர்ஸ் உப்புக் கரைசலுக்குத் தேவையான $KMnO_4$-ன் அளவு 14·20 மி.லி. அதன் N அளவு 0·02025 ஆகும். ஆகவே, அதிலுள்ள $KMnO_4$-ன் அளவு,

$$0{\cdot}02025 \times 14{\cdot}20 = 0{\cdot}2876 \text{ மி. கி. சமான எடை}$$

எந்த வினையிலும் வினைபடு பொருள்கள், சமமான மி. கி. சமான எடையில்தான் செயல்படுகின்றன என்பது நமக்குத் தெரியும். நம்முடைய முடிவின்படி எடுத்துக்கொண்ட 0·7876 மி.கி. சமான எடையளவு மோர்ஸ் உப்பு, 0·2876 மி.கி. சமான எடை அளவு $K_2Cr_2O_7$ உடன் செயல்பட்ட பிறகு எஞ்சி நிற்கும். இந்த எஞ்சிய அளவைப் பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கப்பட்டது. ஆகவே, $K_2Cr_2O_7$ உடன் செயல்பட்ட அளவு 0·7876—0·2876 = 0·5000 கி. சமான அளவாகும். அளவு காண வேண்டிய கரைசலில் 25 மி.லி. பருமனிலுள்ள குரோமியத்தின் அளவும் இவ்வளவு மி.கி சமான அளவுதான். ஆகவே, 250 மி.லி. கரைசலில் 5·000 மி.கி. சமான எடையாகும். அல்லது,

$$5{\cdot}000 + 17{\cdot}33 = 86{\cdot}65 \text{ மி.கி.} = 0{\cdot}08665 \text{ கி. குரோமியம்.}$$

அளவீடு செய்தலில் பயன்படுத்தப்படும் இரண்டு அளவறி கரைசல்களின் N–அளவுகள் தெரிந்தால், இம்முறை மிகவும் வசதியாக

இருக்கும். ஒரு கரைசலின் N-அளவு மட்டும் தெரிந்திருந்தால், முதல் முறையில் கணக்கிடவேண்டும்.

குரோமியத்தை அளவிட அம்முறை நன்கு பயன்படுகிறது. குரோமிய தாதுக்கள், எஃகு, ஃபெர்ரஸ் உலோகக் கலவைகள், கசடுகள் போன்றவற்றிலுள்ள குரோமியத்தை இம் முறையில் அளவிடலாம்.

தாது அல்லது கசடைட் நிறுத்தெடுத்து, இரும்பு அல்லது நிக்கல் மூசையில் Na_2O_2 உடன்சேர்த்து உருக்கினால், குரோமியம் குரோமேட்டாக (Na_2CrO_4 ஆக) மாறும். கரைசலுடன் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துக் குரோமியத்தை முன்பு விவரித்தபடி அளவிடலாம். உலோகக் கலவையிலுள்ள குரோமியத்தை அளவிட, மாதிரியில் ஒரு பாகத்தை நிறுத்தெடுத்து, H_2SO_4-ல் கரைத்து ஃபெர்ரஸ் அயர்னையும், கார்பைடையும் நைட்ரிக் அமிலங்கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றி, Ag^+ உப்பு வினை வேகமாற்றியாக உடனிருக்கையில் $(NH_4)_2S_2O_8$ கொண்டு Cr^{+++} அயனிகளை $Cr_2O_7^{--}$ அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யவேண்டும். MnO_4^- அயனிகள் (உலோகக் கலவையிலுள்ள மாங்கனிஸ் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து உண்டானவை) $NaCl$ஆல் ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்டு, உபரியாக உள்ள அமோனியம் பெர்சல்ஃபேட்டைக் கரைசலைக் கொதிக்கவைத்துச் சிதைந்து விடச்செய்து, முன்பு விவரித்த முறையில் அளவிடவும்.

சலவை உப்பு ($CaOCl$), பெர்சல்ஃபேட்டுகள் ($H_2S_2O_8$-ன் உப்புகள்), குளோரைட்டுகள் ($HClO_3$-ன் உப்புகள்) போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை அளவிடுவதற்கும் பெர்மாங்கனேட்டுக் கொண்டு எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கும் முறையைப் பயன்படுத்தலாம். மோர்ஸ் உப்புக்குப் பதிலாக, ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தினால், MnO_2, PbO_2 மற்றும் Pb_3O_4 ஆகியவற்றை அளவிடலாம். இங்கு எஞ்சி நிற்கும் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைப் பர்மாங்கனேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்க்கலாம் நடுநிலையாக்கல் முறையிலும் எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கும் முறையைப் பயன்படுத்தலாம். எடுத்துக்காட்டாக, மென்னீரின் தன்மையை அளத்தல், அமோனிய உப்புகளிலிருந்து அமோனியாவை அளவிடல் முதலியன இவ்வகையைச் சாரும்.

91. கால்சியம் கார்பனேட்டில் உள்ள கால்ஷியத்தை அளவிடல் (Determination of Calcium in Calcium Carbonate)

பர்மாங்கனேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்த்துக் கால்ஸியத்தை அளவிடுவதற்குச் சுற்றி வளைக்கும் முறைதான் பயன்படும்.

எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கும்முறை அல்லது பதிலீடு செய்யும் முறை ஆகியவற்றில் ஒன்றைப் பயன்படுத்தலாம். முதலாவது முறையில், தேவைக்கு அதிகமான அளவைத் துல்லியமாக அளந்து சேர்த்து, வீழ்படிவான CaC_2O_4ஐ வடிகட்டிவிட்டு, எஞ்சிநிற்கும் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைப் பர்மாங்கனேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்க்க வேண்டும். தரம் பார்த்தலில் கிடைத்த முடிவுகளின் வேறுபாட்டிலிருந்து, கால்ஸியத்தை வீழ்படிவு செய்வதற்குத் தேவையான $H_2C_2O_4$ அமிலத்தின் பருமனை அறிந்து, Ca^{++} அயனியின் அளவைக் கணக்கிடலாம்.

பதிலீடுமுறையில், Ca^{++} அயனிகள் CaC_2O_4 ஆக வீழ்படிவு செய்யப்பட்டு, வடிகட்டிக் கழுவி, H_2SO_4-ல் கரைக்கவும். (அல்லது HCl-ல்) உண்டான ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தை $KMnO_4$ கொண்டு தரம் பார்க்கவும். முடிவுகளிலிருந்து Ca^{++} அயனிகளின் அளவைக் கணக்கிடவும்.

நடைமுறையில் பெரிதும் பயன்படும் முறையில் விவரிக்கப் படுகிறது.

வழிமுறை : கரைத்து 250மி.லி. அளவு கிடைக்கத் தேவை யானதும் 0·02 *N* தரஅளவு உள்ளதுமான கரைசலைத் தயாரிக்கத் தேவையான $CaCO_3$ஐத் துல்லியமாக நிறுத்து எடுக்கவும். $CaCO_3$ –ன் கி.சமான எடை 50கி. ஆகையால், நிறுத்தெடுக்க வேண்டிய அளவாவது,

$$\frac{0{\cdot}02 \times 50 \times 250}{1{,}000} = 0{\cdot}25 \text{ கி.}$$

ஓர் உலர்ந்த புனல் வழியாக நிறத்தெடுத்த மாதிரிப் பொருளை 100 மி.லி. குடுவையிலிட்டு, நிறுக்கும் கடிகாரக் கண்ணுடியில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் துகள்களைக் கழுவி அதே குடுவையிலிடவும். புனலை வெளியிலெடுக்காமல் 1:1 நீர்த்த HCl அமிலத்தைச் சொட்டுச் சொட்டாகக் குடுவையில் சேர்த்து, இளஞ் சூடுகாட்டி நன்கு குலுக்கி, $CaCO_3$ ஐக் கரைக்கவும். அமிலத்தில் எல்லா $CaCO_3$ உம் கரைந்த பிறகு, அதே புனல் வழியாகக் கரைசலை ஒரு 250மி.லி. அளவுக் குடுவைக்கு மாற்றவும். மாற்றிய பிறகு, குடுவை, புனல் ஆகியவற்றை நன்கு பலமுறை கழுவி அளவுக் குடுவையில் விடவும். முடிவில் புனல் தண்டின் வெளிப்புறத்தையும் கழுவி அளவுக் குடுவையில் விடவும். கரை சலைக் குளிரவிட்டு, கோடுவரை நீர்நிரப்பிக் குலுக்கவும். கரைசலை நன்கு கலக்கிச் சமச்சீரான கரைசலாக்கி 25 மி.லி. கரைசலைப் பிப்பெட்டுக்கொண்டு எடுத்து ஒரு கூம்புக் குடுவையிலிட்டு, 5%

$H_2C_2O_4$ கரைசலில் 10 மி.லி. சேர்த்து, 60-70 மி லி. நீரையும் சேர்த்து ஒன்று அல்லது இரண்டு துளி மீத்தைல் ஆரஞ்சையும் சேர்க்கவும். கரைசலை 70-80°C வெப்பநிலைக்குச் சூடுகாட்டி, இளஞ்சிவப்பு நிறம் மறையும்வரை[1] 10% NH_4OH கரைசலுடன் சமஅளவு நீரைச் சேர்த்து அக் கரைசலை ஒவ்வொரு துளியாக நன்றாகக் கலக்கி விட்டுக்கொண்டே சேர்க்கவும். பிறகு, குடுவை யைக் கொதிநீர்த் தொட்டி அல்லது சுடுமணல் தட்டின்மேல் வைத்து, வீழ்படிவு முழுவதும் அடியில் படியும்படி செய்யவும்.

திரவத்தைக் குளிரவிட்டு, வீழ்படிவை ஒரு வடிதாளிற்கு மாற்றி, குளிர்ந்த நீரைவிட்டுக் கழுவவும். 4 நெ. பொக்குப் பளிங்கு மூசையைப் பயன்படுத்தி வடிகட்டினால் நலம். ஆனால், வடிதாளையும் பயன்படுத்தலாம். குடுவையிலிருந்து வீழ்படிவு முழுவதையும் மூசைக்கு மாற்ற முயலவேண்டுவதல்லை. குடுவையி லேயே வீழ்படிவைக் கரைப்பது எளிது. ஆகையால், மூசைக்கு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு குறைவாக வீழ்படிவு மாற்றப்படுகிறதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு நல்லது. வடிநீர் கலங்கலாக இருந்தால், அதைச் சற்றுச் சூடுசெய்து குளிரவிட்டு மீண்டும் வடிகட்ட வேண்டும். வடிகட்டி முடிந்தவுடன், குடுவையிலுள்ள வீழ்படி வைக் கழுவி, உபரியாகவுள்ள $C_2O_4^{--}$ அயனிகள் முழுவதும் விலகும்வரை, மூசையிலுள்ள வீழ்படிவையும் பலமுறை குளிர்ந்த நீரால் கழுவவும். $C_2O_4^{--}$ அயனிகளை முழுவதுமாக நீக்காவிடின், ஓர் அளவு $KMnO_4$ இவ் வயனிகளை ஆக்ஸிஜ னேற்றத் தேவைப்படுமாகையால், முடிவு பிழைபட்டுவிடும். இருப்பினும், கழுவுவதற்கு மிக அதிக அளவு நீரைப்பயன்படுத்தக் கூடாது. ஏனெனில், கணிசமான அளவு CaC_2O_4 வீழ்படிவு இம் முறையில் கரைந்து விடும். வடிநீரில் சிறிது HNO_3 சேர்த்து $AgNO_3$ ஐயும் சேர்த்தால் கலங்கல் உண்டாகாமல் இருந்தால், Cl^- அயனிகள் முற்றிலும் நீக்கப்பட்டுவிட்டன என அறியலாம்.

சூடிட்ட, 10% H_2SO_4 கரைசலைக் கொண்டு வீழ்படிவைக் கரைக்கவும்.[1] வடிகட்டுவதற்கு வடிதாளைப் பயன்படுத்தினால் முதலில் ஒரு கண்ணாடித் தண்டினால் வடிதாளைப் பொத்து விடவும். கழுவு குடுவையிலிருந்து சுடுநீரைப் பீச்சிக் குறைந்த அளவு நீரால் வீழ்படிவைக் கழுவிக் குடுவையில் விடவும். பிறகு,

[1] CaC_2O_4 ஐ வீழ்படிவு செய்வதற்கு வேண்டிய நிபந்தனைகள் 43 ஆவது பிரிவில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

[2] H_2SO_4 ஐக் கொண்டு CaC_2O_4 ஐக் கரைப்பது சற்றுக் கடினம். ஆகவே, தரம் பார்க்கும் கரைசலில், கழுவிய வடிதாளைச் சேர்க்கும்படி சில நூல்களில் சொல்வதுண்டு. ஆனால், சில வகையான வடிதாட்கள், நன்கு கலக்கும்போது, நார்களாகப் பிரிகின்றன. இப்படிப் பிரிந்த நார்களை $MnKO_4$ ஆக்ஜனேற்றம்செய்வதால் முடிவு பிழைபடும்.

ஒரு கண்ணாடித்தண்டு வழியாக 10% H_2SO_4 கரைசலில் சுமார் 80–100 மி.லி. வரை ஊற்றி, வடிதாளின் எல்லாப் பாகங்களையும் நன்கு கழுவிவிடவும். முடிவில் வடிதாளைச் சுடுநீர் விட்டு இரண்டு மூன்று முறை கழுவவும். குடுவையைச் சிறிது சூடுகாட்டி, விழ்படிவைக் கரைக்கவும். CaC_2O_4 வீழ்படிவு H_2SO_4-ல் கரைந்து சமான அளவு $H_2C_2O_4$ ஐக் கொடுக்கும் கரைசலைச் சுமார் 70-80°C வரை சூடுசெய்து பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கவும்.

கணக்கிடுதல் : தரம் பார்க்கும்பொழுது $0{\cdot}02025N$ $KMnO_4$-ல் 24·60 மி.லி தேவைப்பட்டதாகக் கொள்வோம். அளவு காண வேண்டிய கரைசலில், 25மி.லி. அளவில் இருந்து கிடைத்த வீழ்படிவில் உள்ள CaC_2O_4-ன் அளவு,

$$\frac{0{\cdot}2025 \times 24{\cdot}60}{1{,}000}$$ கி.சமான எடை CaC_2O_4-ன் ஆகும்.

CaC_2O_2-ன் கி.சமான எடையளவு கிராம் மூலக்கூறெடை அளவில் பாதியாகும். ஒரு $C_2O_4^{--}$ அயனி பர்மாங்கனேட்டால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும்பொழுது இரண்டு எலக்ட்ரான்களை இழக்கிறது.

$$CaO_4^{--} - 2e \longrightarrow 2CO_2$$

அரை கிராம் மூலக்கூறெடை CaC_2O_4-ல் அரை கிராம் அணு எடை Ca அல்லது 20·04 கி. உள்ளது. ஆகவே, 25 மி.லி. கரைசலில் உள்ள Ca^{++} அயனிகளின் அளவு,

$$\frac{0{\cdot}02025 \times 54{\cdot}60 \times 20{\cdot}04}{1{,}000} = 0{\cdot}009982 \text{ கி.}$$

அதாவது 250 மி,லி. கரைசலில் $0{\cdot}009982 \times 10 = 0{\cdot}09982$ கி. கால்ஸியம் உள்ளது. எடுத்துக்கொண்ட எடையளவில் இந்த அளவு கால்ஸியம் எந்த சதவீதத்திலுள்ளது என அறியலாம்.

92. எஃகில் உள்ள மாங்கனிசை அளவிடல் (அல்லது வார்ப்பிரும்பில் உள்ளதை அளவிடல்) (Determination of Manganese in steel) (or cast Iron)

மேலே விவரித்த $KMnO_4$ கொண்டு தரம் பார்க்கும் வினைகளிலெல்லாம், பல ஆக்ஸிஜனிறக்கினை $KMnO_4$ கரைசலைக் கொண்டு தரம் பார்க்கப்பட்டது. கீழே விவரிக்கப்படும் முறையில் எஃகு, வார்ப்பிரும்பு போன்ற பொருள்களிலுள்ள மாங்கனீசை அளவிடுவதற்கு இப்பொருள்களை அமிலத்தில் கரைத்து Mn^{++} அயனிகளை MnO_4^- அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து ஊதாநிறக் கரைசலை ஏதாவதொரு ஆக்ஸிஜனிறக்கியுடன் தரம் பார்க்கப்

படுகிறது. அமிலக் கரைசலில், ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தம் (E_0 + 2·01 வோல்ட்) கொண்ட அமோனியம் பர்சல்ஃபேட்டு இங்கு ஆக்ஸிஜனேற்றியாகச் செயல்படுகிறது. இதன் மின்னழுத்தம், MnO_4^- / Mn^{++} என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தத்தைவிட (+ 1·51 வோல்ட்) உயர்ந்துள்ளது. சூடு செய்தால் வினைவேக மாற்றியாக $AgNO_3$ உடனிருக்கையில் கீழ்க்கண்ட வினை செயல்படுகிறது.

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \longrightarrow 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

வினைவேக மாற்றி இல்லாத பொழுது $HMnO_4$ உண்டாவதற்குப் பதிலாக $MnO(OH)_2$ கரும்பழுப்பு வீழ்படிவாகப் படியும்.

இவ் வினையில் உண்டாகும் பர்மாங்கனிக அமிலத்தை Na_3AsO_3, சோடியம் ஆர்சனைட்[1] கரிசல் கொண்டு தரம் பார்ப்பது வழக்கம். இஃது ஒரு சிக்கலான வினையாகும். ஏனெனில், இங்கு Mn^{++} அயனிகள் உண்டாவதோடுகூட, செய்முறைச் சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்து மூன்றிணை திறன், நான்கிணை திறன்களைக் கொண்ட மாங்கனீஸ் சேர்மங்களும் உண்டாகின்றன. முதல்முறை பார்க்கும்பொழுது, இவ்வினையின் போக்கு வேதிச் சமன்பாட்டு விதிகளுக்கு அப்பால் நிகழ்வதால், இதனால் எவ்விதப் பயனுமில்லை போல் தோன்றும். உண்மை இதுவன்று. இம்முறை பரவலாகப் பயன்படுகிறது; நல்ல முடிவுகளையும் கொடுக்கும். இருப்பினும், சோடியம் ஆர்சனைட்டை அளவறியும்பொழுது கடைபிடிக்க வேண்டிய சில செய்முறை விதிகளைக் கொஞ்சமும் வழுவாமல் கடைபிடிக்க வேண்டும். வினையின் போக்குச் சிக்கலாக இருந்தபோதிலும்கூட, $HMnO_4$ஐத் தரம் பார்க்கப் பயன்பட்ட Na_3AsO_3 அளவும், அதே சூழ்நிலையில் எஃகில் உள்ள மாங்கனீசைத் தரம் பார்க்கப் பயன்பட்ட Na_3AsO_3 அளவும் சமமானால், மாங்கனீசின் அளவு Na_3AsO_3-ன் அளவுக்குச் சமானமாகும். மாங்கனீஸ் அளவு துல்லியமாகத் தெரிந்த மாதிரி எஃகைக் கொண்டு முதலில் ஆர்சனைட்டுக் கரைசலை அளவறிய வேண்டும். கரைசலின் தர அளவை மாங்கனீஸ் அளவில் கொடுக்கவேண்டும்.

P% மாங்கனீஸ் கொண்ட 'd' கி. எஃகை எடுத்துக் கொள்வோம். கீழே விவரித்துள்ளபடி அதைப் பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது $(NH_4)_2S_2O_8$, கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து

1 சோடியம் ஆர்சனைட்டுக் கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு, 5·1–5·2கி. Na_2CO_3ஐ 100மி.லி. நீரில் கரைக்க வேண்டும். இக்கரைசலுடன் 1·7கி. ஆர்சீனியஸ் ஆக்ஸைடைச் (நஞ்சு!) சேர்க்கவும். கரைசலை கொதிநிலை வரும்வரை சூடேற்றவும். As_2O_3 முழுவதும் கரைந்த உடன், கரைசலை 5 லிட்டர் பருமன் வரை நீர்த்து நன்கு கலக்கவும்.

கிடைத்த பர்மாங்கனிக் அமிலத்தை Na_3ASO_3 உடன் தரம் பார்க்கையில் V மி.லி. தேவைப்பட்டதாகக் கொள்வோம். Na_3AsO_3-ன் மாங்கனீஸ் தர அளவைக் ($T_{Na_3AsO_3/Mn}$) காண்போம். இதைக் காண்பதற்கு, மாதிரியில் உள்ள மாங்கனீஸின் அளவைக் கணக்கிடவேண்டும். இதன் எடை (d p): 100 கி. ஆகும். ஒரு மி.லி, அளவறி கரைசலுக்குப் பொருத்தமான மாங்கனீஸ் எடையைக் காண்பதற்கு, மாங்கனீஸின் இந்த எடையை ஆர்சனேட்டுக் கரைசலின் பருமனால் வகுக்கவேண்டும்.

$$T_{Na_3AsO_3/Mn} = \frac{dp}{100 \times V} \text{ கி. Mn/ மி.லி.} \quad (1)$$

இம் முறையில் 1ஆவது சமன்பாட்டைக் கொண்டும் பகுப்பாய்வு முடிவுகளைக் கணக்கிடமுடியும். ஆனால் ஒன்று இங்கு அளவிடப்படவேண்டியது 'p' என்னும் கணியம் ஆகும். மேலும் மாங்கனீசுக்குப் பொருத்தமான அளவறி கரைசலின் தர அளவு தெரிந்ததாகும். ஆகவே,

$$p = \frac{T_{Na_3AsO_3/Mn}\, XV}{d} \times 100\% \quad (2)$$

சல்ஃபூரிக் நைட்ரிக் ஃபாஸ்பாரிக் அமிலக் கரைசலில்[1] மாதிரி எஃகைக் கரைக்கவும். நைட்ரிக் அமிலம் Fe^{++} அயனிகளை Fe^{+++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து, கார்பைடுகளைச் சிதைவுறச் செய்யும் (குறிப்பாக மாங்கனீஸ் கார்பைட்). பாஸ்பாரிக் அமிலம் Fe^{+++} அயனிகளை, நிறமற்ற $[Fe(PO_4)_2]^{---}$ அயனிகளாக மாற்றும். $HMnO_4$ சிதைவுற்று $MnO(OH)_2$ ஆகவும் வெளியேறும் ஆக்ஸிஜனாகவும் மாறுவதைத் தடுத்து $HMnO_4$ நிலைத்து நிற்கவைக்கும்.

எஃகில் உள்ள கோபால்ட் அல்லது அதிக அளவுள்ள குரோமியம் (>2%) அளவீட்டில் குறுக்கிடுவனவாகும். கோபால்ட் உடனிருக்கையில் சமான நிலைப்புள்ளியைக் காண்பது எளிதன்று. ஏனெனில், இளஞ்சிவப்பு CO^{++} அயனிகள் குறுக்கிடும். குரோமியத்தை, $(NH_4)_2S_2O_8$ ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து $Cr_2O_7^{--}$ அயனியாக மாற்றுவதால் சமான நிலைப்புள்ளியை எளிதில் காணமுடியாது.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 7H_2O = (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

1 500 மி.லி. நீரில், தொடர்ந்து கலக்கிவிட்டுக் கொண்டு 125 மி.லி. H_2SO_4 (ஒப்பு அடர்த்தி 1·84) கரைசலை எச்சரிக்கையுடன் சேர்க்கவும். குளிர்ந்த கரைசலுடன் 100 மி.லி. H_3PO_4 (ஒப்படர்த்தி 1·70) கரைசலையும் 275 மி.லி. HNO_3 (ஒப்படர்த்தி 1·40) கரைசலையும் சேர்க்கவும்.

இக் காரணங்களால் தரம் பார்க்கையில் இளஞ் சிவப்பி லிருந்தும் மஞ்சள் நிறத்திற்கு மாறுவதை எளிதில் காண முடியாது.

வழிமுறை : சரியாக நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட எஃகு மாதிரிப் பொருளை (0·2—0·3கி.) 250 மி.லி. கூம்புக் குடுவையில் இட்டு, அமிலக் கலவையில் சூடுகொட்டிக் கரைக்கவும். பழுப்பு நிறமுள்ள நைட்ரஸ் வாயுக்கள் வெளியாவது (வழக்கமாக 10—15 நிமிடங்கள் சூடேற்ற வேண்டும்) நின்றவுடன், கரைசலை 50மி.லி. சுடுநீரைவிட்டு வளாவி 1% $AgNO_3$ கரைசலில் 5மி. லிட்டரும், 20% $(NH_4)_2S_2O_8$-ல் 5–7 மி. லிட்டரும் சேர்க்கவும். இப்பொழுது கரைசலைச் சீராகச் சூடேற்றிச் சுமார் 30—40 வினாடிகள் கொதிக்க விடவும் (இதற்குமேல் அதிகமாகக் கொதிக்கவிட்டால் $HMnO_4$ சிதைந்து $MnO(OH)_2$ ஆக வீழ்படிவாகிவிடும்) வினை முற்றுப் பெறுவதற்கு, 3—4 நிமிடங்கள் விட்டுவைக்கவும். பிறகு, குழா யடியில் திடீரெனக் குளிரவிடவும். குளிர்ந்த கரைசலைச் சோடியம் ஆர்சனைட்டுடன் தரம் பார்க்கவும். கரைசல் நிறமற்றதாகும் வரை தரம் பார்க்கவும் (எஃகில் குரோமியம் இருந்தால்). இளஞ் சிவப்புநிறம் மஞ்சளாகும்வரை தரம் பார்க்கவும். தரம் பார்த்தலை எவ்வளவு துரிதமாக முடிக்க முடியுமோ அவ்வளவு துரிதமாக முடிக்கவேண்டும். ஏனெனில், கரைசலிலுள்ள பெர்சல்பேட்டு தரம் பார்க்கையில் ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்ட மாங்கனீசை, $HMnO_4$ ஆக, ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்துவிடும்.

தரம் பார்த்தலைத் தாமதமாகச் செய்தாலும் அல்லது தேவையான அளவு துல்லியமின்றிச் செய்தாலும் அதை மீண்டும் செய்யவேண்டும். அதைச் செய்வதற்கு. 3–5 மி.லி. $(NH_4)_2S_2O_8$ கரைசலைத் தரம் பார்க்கும் கரைசலில் சேர்த்துக் கொதிக்கும் வரை மீண்டும் சூடு செய்து முன்பு விவரித்தபடி செய்யவும்.

தரம் பார்த்தலுக்குத் தேவையான ஆர்சனைட்டுக் கரைசலின் பருமனைக் (V) கண்ட பிறகு, எஃகு மாதிரியில் உள்ள மாங்க னீஸின் சதவீதத்தை அளவிடவும்.

டைக்ரோமேட்டுத் தரம் பார்த்தல்
(Dichromate Titrations)

93. முறையின் பொதுவான விதிகள் (General Principles of the Method)

குரோமேட்டுக் கொண்டு·தரம் பார்த்தலில், குரோமேட்டு அயனி கொண்டு, ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது. அதன் ஆக்ஸிஜ

னேற்றப் பண்பு ஆறு இணைதிறன் கொண்ட $Cr_2O_7^{--}$ நேர் அயனிகளை. Cr^{+++} அயனிகளாக மாறுவதில் அடங்கியுள்ளது.

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

இச் சமன்பாட்டின்படி ஆச்ஸிஜனேற்றுவதற்குப் பொட்டாசியம் டைக்ரோமேட்டைப் பயன்படுத்தினால், $K_2Cr_2O_7$ -ன் கி.சமான எடை $\frac{1}{6}$ *M* அல்லது 294·2/6 49·3 கி. ஆகிறது. $Cr_2O_7^{--}$ அயனிகள் Cr^{+++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கமடைவதற்கு H^+ அயனிகள் தேவைப்படுவதால், தரம் பார்த்தல் அமிலக் கரைசலில் நடைபெறும்.

$Cr_2O_7^{--}$/$2Cr^{+++}$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (+1·36 வோல்ட்) ,MnO_4^-/Mn^{++} என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தத்தைவிட, (+ 1·51 வோல்ட்) குறைவானது. இது மிக முக்கியமான வரமாகும். ஏனெனில், ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் உள்ளிருக்கையில் Cl^- அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையாமல் டைக்ரோமேட்டைக் கொண்டு ஆச்ஸிஜனேற்றியாகப் பயன்படுத்தலாம். இதற்குக் காரணம் $Cl_2/2Cl^-$ என்ற அமைப்பின் ஆச்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் (+ 1·36 வோல்ட்), $Cr_2O_7^{-}/2Cr^{+++}$ என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தத்திற்குச் சமமாகும்.

இருப்பினும் HCl அமிலத்தின் அடர்வு 2*N*க்குமேல் இருந்தாலும் கரைசலைக் சொதிக்கவிட்டாலும் Cl அயனிகளை Cl_2 ஆக டைக்ரோமேட்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும்.

பர்மாங்கனேட்டுடன் ஒப்பிடுகையில் டைக்ரோமேட்டுக் கீழ்க்கண்ட நன்மைகளைப் பெற்றுள்ளது.

1. கரைசலிலிருந்து படிகமாக்கிய $K_2Cr_2O_7$ ஐ 200° செ. உலரவிட்டு, வேதிச் சுத்தமான படிகங்களைத் தயாரிப்பது எளிது. வேதிச் சுத்தமான உப்பைத் துல்லியமாக நிறுத்து எடுத்துக் குறிப்பிட்ட அளவு நீரில் கரைத்து, அளவறி கரைசலை எளிதில் தயாரிக்கலாம்.

2. மூடிவைத்திருந்தால் $K_2Cr_2O_7$ கரைசல் கொஞ்சமும் சிதையாமல் நிலைத்திருக்கும், அமிலக் கரைசலைக் கொதிக்க வைத்தபோதிலும் சிதைவடைவதில்லை. ஆகையால், அதன் தர அளவு, விட்டுவைத்திருந்த போதிலும் மாறுவதில்லை. ஆச்ஸிஜனேற்றுகையில் வெப்பநிலையைக் கூட்டவேண்டி இருப்பினும் டைக்ரோமேட்டுக் கரைசலைப் பயன்படுத்தலாம்.

$K_2Cr_2O_7$ ஐ ஆக்ஸிஜனேற்றியாகத் தரம் பார்க்கும்பொழுது பயன்படுத்தினால் ஒரே ஒரு தீமை எதிர்ப்படும். அதாவது, Cr^{+++}

அயனிகள் கரைசலுக்குப் பச்சை நிறத்தைக் கொடுப்பதால், சமான நிலைப்புள்ளியைக் காண்பது கடினம்.

டைக்ரோமேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்க்கும்பொழுது வழக்கமாக டைஃபீனைல் அமீன் என்னும் ரெட்-ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிதான், டைபீனைல் அமீன் சல்ஃபானிக் அமிலத்தின் சோடியம் அல்லது பேரிய உலோகங்களின் உப்புகளையும் நிலைகாட்டிகளாகப்பயன் படுத்தலாமெனச் சொல்லப்படுகிறது. டைஃபீனைல் அமினைவிட இந் நிலைகாட்டி எளிதில் நீரில் கரையும். நிறமற்ற நிலையிலிருந்து பச்சை நிறம் வழியாகச் சிவப்பு-ஊதாநிற மாற்றத்தைத் திடீரென அடைவதால், இஃது அதைவிடப் பயனுள்ள நிலைகாட்டியாகும். ஃபீனைல் ஆன்த்தரினிலிக் அமிலத்தையும் பயன்படுத்தலாம்.

பகுப்பாய்வுகளில் ரெட்-ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிகளைப் பயன் படுத்தத்துவதற்கு முன்னல், வெளியில் நிலைகாட்டியாக ஃபெர்ரஸ் அயிர்னை டைக்ரோமேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில், $K_3Fe(CN)_6$ ஐப் பயன்படுத்தினர்கள்.

உட்புற நிலைகாட்டிக்கும் வெளிப்புற நிலைகாட்டிக்குமுள்ள வேறுபாடு, இரண்டாவது வகை நிலைகாட்டியைத் தரம் பார்க்கும் கரைசலுடன் சேர்க்காமல் வெளியே தனியாக வைத்துக் குறிப்பிட்ட அயனியைப் புள்ளிச் சோதனை வழியாக அறிவது வழக்கம். இங்கு $K_3Fe(CN)_6$ என்பது, Fe^{++} அயனிக்குரிய வினைப் பொருளாகும். இத்துடன் Fe^{++} அயனிகள்கூடி டர்ன்புல் நீலம் என்னும் வீழ்படிவை உண்டாக்கும்.

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} = \uparrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

$K_3Fe(CN)_6$ ஐ நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தும்பொழுது ஒரு பீங்கான் தட்டின்மேல்[1] இக் கரைசலைத் துளித்துளியாக வைக்கவும். தரம் பார்த்துக் கொண்டிருக்கும் கரைசலை, நுனி குறுகிய ஒரு கண்ணாடிக் குழாய் கொண்டு சிறிதளவு எடுத்துத் துளித்துளியாக நிலைகாட்டித் துளியுடன் கலக்கவேண்டும் நிலைகாட்டிக் கரைசலில் நனைத்து உலரவைத்த வடிதாளின்மேல் தரம் பார்க்கும் கரைசல் துளியை வைத்தும் தரம் பார்க்கலாம்.

முதல் தடவையாகத் தரம் பார்க்கையில், $K_3Fe(CN)_6$ உடன் நீலநிறம் உண்டாகாமல் இருக்கும் வரை தடவைக்கு 1–2 மி.லி. ஆக விட்டுப் புள்ளிச் சோதனையைச் செய்யவேண்டும். தேவையான அளவு $K_2Cr_2O_7$ கரைசலின் பருமனைக் காண்பதற்கு இம் முறை பயன்படும். அடுத்தமுறை தரம் பார்க்கையில்

1. நிறம் நன்கு தெரிவதற்குக் கண்ணாடியின் அடியில் வெள்ளைத்தாளைப் பரப்பவும்.

வினைமுடிவுறும் தருவாயில் தடவைக்கு 0·1–0·2 மி.லி. அளவு கரைசலைவிட்டுப் புள்ளிச் சோதனை செய்யவேண்டும். மூன்றுவது தடவையாகத் தரம் பார்க்கும்பொழுது $K_2Cr_2O_7$ கரைசலின் துல்லியமான பருமனளவைக் காணவேண்டும். இவ் வகையில் புள்ளிச் சோதனை செய்வதற்கு வெளியிலெடுக்கும் கரைசலால் உண்டாகும் பிழையைக் குறைக்கலாம். இருப்பினும் வெளிப்புற நிலைகாட்டி, உட்புற நிலைக்காட்டியைவிட வசதி குறைவான தாகும். வேறு தகுதியுள்ள உட்புற நிலைகாட்டி கிடைக்காத பொழுதும், அல்லது நிறமுள்ள கரைசலையும் கலங்கலாகவுள்ள கரைசலையும் தரம் பார்க்கையில் உட்புற நிலைகாட்டி பயனற்ற தாகையாலும் இச் சூழ்நிலைகளில் வெளிப்புற நிலைகாட்டி பயன் படுகிறது.

தாதுக்கள், கசடுகள், உலோகக்கலவைகள் போன்ற பொருட் களிலுள்ள இரும்பை அளவீடு செய்வதற்கு, டைக்ரோமேட்டு முறை மிக முக்கியமானதாகும். இவற்றைக் கரைத்தவுடன் இரும்பு வழக்கமாக (ஒரு பகுதி மட்டுமாக இருப்பினும்), Fe^{+++} அயனிகளாகக் கரைசலில் இருப்பதால், தரம் பார்த்தலுக்கு முன்னல், அவற்றை Fe^{++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்ய வேண்டும். முன்னே பர்மாங்கனேட்டு முறையில் செய்த மாதிரியே இங்கும் $SnCl_2$ஐக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து, உபரியாகவுள்ள $SnCl_2$ஐ, $HgCl_2$ கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து விடவேண்டும். இரும்பை, பிற உலோகங்கள் அல்லது உலோகக் கலவைகள் கொண்டும் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்வது வழக்கம் இம் முறையில் மிகமுக்கியமான ஆக்ஸிஜனிறக்கி, துத்த நாக உலோகம் ஆகும். இவ்வினை கீழே காட்டப்பட்டிருக்கிறது.

$$2Fe^{+++} + Zn \longrightarrow 2Fe^{++} + Zn^{++}$$

உபரியாக உள்ள உலோகத்தைப் பஞ்சின் வழியாகக் கரைசலை வடிகட்டி நீக்கி விடலாம்.

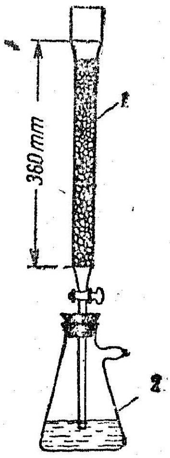
பற்பல பொன்கள், திட அல்லது திரவநிலையிலுள்ள பற்பல ரசக்கலவைகள் (நாகம், காரீயம், பிஸ்மத், காட்மியம் முதலிய ரசக் கலவைகள்) கொண்டு ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படு கின்றன.

திடநிலையிலுள்ள நாகம் ரசக் கலவையை ஒரு தனிப்பண்புள்ள குறைப்பான் என்னும் உருளையில் எடுத்து ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்வது மிகவும் சௌகரியமான முறையாகும் (படம் 58).

படத்தில் 1 என்று காட்டியுள்ள குறைப்பான் உருளையின் அடியில் துளைகள் உள்ள ஒரு பீங்கான் தட்டு வைக்கப்பட்

டிருக்கும். இதற்குமேல் ஓர் அடுக்குத் திரித்திரியாகவுள்ள கல்நார் வைக்கப்பட்டிருக்கும். 20–40% நாகம் (மணிகளின் அளவு 1·5–2மி.மீ) அல்லது 2% $HgCl_2$ கரைசலில் நனைத்த துத்தநாகத் துண்டுகள், தட்டிற்கு மேல் உள்ள பாகத்தில் உருளை முழுவதும் நிரப்பப் பட்டிருக்கும்.

அளவீடு செய்கையில், 2 என்று காட்டப் பட்டிருக்கும் வடிகுடுவையை ஒரு வெற்றிடப் பம்புடன் தொடர்பு கொள்ள வைத்து 5% H_2SO_4 கரைசலில் சுமார் 150–200மி லி கரைசலைக் கொண்டு குறைப்பானை உச்சியிலிருந்து கழுவி விடவேண்டும்[1] கழுவிய திரவத்தைக் கொட்டி விடவும். பகுப்பாய்வு செய்யப்பட வேண்டிய குளிர்ந்த அமிலக் கரைசலைப் (மொத்த பருமன் 100-150மி.லி.) பிறகு உச்சியில் ஊற்றவும். நிமிடத்துக்கு 75மி.லி. வரை இறங்கும்படி செய்ய வும். ரசக் கலவை மட்டத்தின் கீழ்த் திரவக் கலவைத் தளம் இறங்கினால், காற்று உட்புகுந்து முடிவு பிழைபடுமாகையால், திரவக் கலவைத் தளம் கீழிறங்காமல் பார்த்துக்கொள்ளவேண்டும்.



படம் 58.
குறைப்பான்
1—குறைப்பான்
2—குடுவை

குறைப்பான் வழியாக எல்லாக் கரைசலையும் செலுத்திய பிறகு, கரைசலை வைத்திருந்த குடுவையை 2·5% H_2SO_4-ல் 25மி.லி. கொண்டு மூன்று தடவைக் கழுவி, கழுவிய கரைசலைக் குறைப் பான் வழியாக ஊற்றவும். முதலில் ஊற்றிய பகுதி முழுவதும் இறங்கிய பிறகு அடுத்த பகுதியை ஊற்றவும். முடிவில் 25–35மி.லி. நீரைக்கொண்டு மூன்றுதடவை நன்கு கழுவிவிடவும்.

குறைப்பானைக் குடுவையிலிருந்து விடுவித்து, குழாயின் நுனியை நீரால் கழுவி விடவும். பிறகு, கரைசலில் Fe^{++} அயனிகள் உள்ளனவா எனக் கீழ்க்கண்டபடி சோதனைசெய்யவும். பீங்கான் தட்டின்மேல் NH_4CNS கரைசலின் துளியை வைத்து, சோதனை செய்யவேண்டிய கரைசலின் துளியைச் சேர்த்தால் இளஞ்சிவப்பு நிறம் உண்டாகாமல் இருக்கவேண்டும். இருந்தால் Fe^{+++} அயனிகள் முற்றிலும் ஆக்ஸிஜனிறக்கமடையவில்லை என்று தெரியும். கரைசலைப் பிறகு டைக்ரோமேட் அல்லது பர்மாங்கனேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்க்கவும்.

உலோகங்கள், திடரசக் கலவைகளுக்குப் பதிலாக, திரவ ரசக் கலவைகளும் பயன்படும். இவை மிகவும் வலிமையுள்ளன

வாகையால், உலோகம் குறைந்த அளவில் செலவாகும். மேலும், திரவ நிலையில் ரசக் கலவையைப் பயன்படுத்தும் பொழுது மேலும் பல உலோகங்களை ஆக்ஸிஜனிறக்கத்திற்குப் பயன்படுத்தலாம். ஆகவே, கரைசலிலுள்ள பல ஆக்ஸிஜனேற்றி மற்றவற்றை விட்டுவிட்டுக் குறிப்பிட்ட ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றியைத் (தெரிந்தெடுத்துத் தரம் பார்த்தல்) மட்டும் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்ய ஓர் உலோகத்தைத் தெரிந்தெடுக்க முடியும்.

94 ஒரு தாதுவில் உள்ள இரும்பை அளவிடல் (Determination of Iron in an Ore)

டைக்ரோமேட்டுக் கொண்டு அளவிடுதலுக்கு எடுத்துக் காட்டாக இரும்புத் தாதில் உள்ள இரும்பை அளவிடுவோம்.

அளவறி $K_2Cr_2O_7$ கரைசலைத் தயாரித்தல் : முன்பு பார்த்ததற்கு மாறாக, குறிப்பிட்ட N-அளவு கரைசல் பயன்பட்டது போலல்லாமல், இங்கு, 1 மி.லி. கரைசல் 0·0025 கி. இரும்புக்குப் பொருத்தமான அடர்வுள்ள $K_2Cr_2O_7$ தயாரிக்கப்படுகிறது. இக் கரைசலில் 250 மி.லி. தயாரிப்பதற்கு வேண்டிய $K_2Cr_2O_7$-ன் எடையைக் கணக்கிடுவோம்.

ஒரு கி. சமான எடை $K_2Cr_2O_7 = \frac{1}{6} M$ அல்லது 49·03 கி. மேலும், இரும்பின் கி. சமான எடை=55·85கி. ஆகவே, 1 லிட்டர் $K_2Cr_2O_7$ க்குப் பொருத்தமாகவுள்ள இரும்பு $= 0{\cdot}0025 \times 1000 =$ 2·5கி. Fl, மற்றும் 250 மி.லிட்டரில் 0·6250 கி. விகித சமன்படி,

55·85 கி. இரும்பு = 49·03 கி. $K_2Cr_2O_7$ க்குச் சமானமாகும்.

0·6250 ,, ,, x, ,, ,, ,,

ஆகவே,

$$x = \frac{0{\cdot}6250 \times 49{\cdot}03}{55{\cdot}85} = 0{\cdot}5488 \text{ கி.}$$

மீண்டும்மீண்டும் இரண்டு முறை படிகமாக்கப்பட்டு, 200° செ. வெப்ப நிலையில் உலர்த்தப்பட்ட உப்பை, 0·5488 கி. அளவு பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுத்தெடுத்து, ஒரு 250 மி.லி. அளவுக் குடுவைக்கு நிறுத்தெடுத்த உப்பு முழுவதையும் மாற்றவும். நீரில் கரைத்து, கோடுவரை நீரைவிட்டு நன்கு கலக்கவும். இக் கரைசலின் இரும்புத் தர அளவு[1] $= T_{K_2Cr_2O_7}\,Fe = 0{\cdot}002500$ கி.மி.லி.

[1] $K_2Cr_2O_7$ -ன் எடை சரியாக 0.5488கி. இல்லாவிடில், $T_{K_2Cr_2O_7}/Fe$-ன் மதிப்பை நான்கு பொருளுடைய இலக்கங்களுக்கு உண்மையான எடையைத் திருத்தி, கணக்கிடுதலுக்கு எடுத்துக்கொள்ளவும்.

வழிமுறை: ஒரு கடிகாரக் கண்ணுடியில் 0·1 கி. தாதுவை நிறுத்து எடுக்கவும். ஒரு 100 மி.லி. குடுவைக்கு, உலர்ந்த புனல் வழியாக இந்த நிறுத்தெடுத்த தாதுவை மாற்றவும். பிறகு ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் துகள்களுடன் கடிகாரக் கண்ணுடியை நிறுக்கவும். புனலில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் துகள்களைக் கழுவிக் கொண்டு கீழிறங்கும் படியாக 10–15 மி.லி. அடர் HCl ஐ ஊற்றவும். மணல் தட்டின்மேல் வைத்துச் சூடுசெய்து கருநிறமுள்ள தாதுத் துகள்களைக் கரைக்கவும். வெண்மையான சிலிக்காக் கசடு மட்டும் அடியில் தங்கும். குடுவையில் உள்ள திரவத்தைக் கொதிக்க விட்டால், $FeCl_3$ ஆவியாகி வெளியேறி விடுமாகையால் கொதிக்கவிடாதே.

தாது கரைந்தவுடன் Fe^{+++} அயனிகளை Fe^{++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யவும். குடுவையைச் சிறிது சாய்த்து, எச்சரிக்கையுடன் பல துத்தநாகத் துண்டு[1]களைக் கரைசலுக்குள் வைத்து, ஒரு புனலைக் குடுவையின் கழுத்தில் வைத்து (திரவத் துளிகள் வெளியில் தெறித்து விடாமல் பாதுகாக்க) மஞ்சள் நிறம் முழுவதும் மாறும்வரை கொதிக்க விடவும். இப்பொழுது Fe^{+++} அயனிகள் முழுவதும் Fe^{++} அயனிகளாக மாறிவிட்டன.[2]

கரைசல் நிறமற்றதான பிறகு, குழாய்க்கடியில் வைத்து நன்கு குளிரவிட்டுப் புனலில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் திரவத்துளிகளைக் கழுவிக் குடுவைக்குள் விட்டுப் புனலை வெளியெலடுத்து விடவும். புனலில் பருத்திப் பஞ்சை மேலாக வைத்துக் கரையாத நாகத் துண்டுகளை விலக்குவதற்காகக் கரைசலை வடிகட்டி வடிதிரவத்தை (500-700 மி.லி.) கூம்புக் குடுவையில் பிடிக்கவும். சிறு குடுவை, புனல் மற்றும் பருத்திப்பஞ்சு ஆகியவற்றை நன்ருகப் பலமுறை கழுவி, கரைசலை 300-400 மி.லி. வளாவவும். வினையில் உண்டான குரோமிய உப்புத் தரம் பார்க்கையின் சமான நிலையைப் பச்சை நிறத்தால் கண்டுகொள்ள முடியாதபடி மறைப்பதைத் தடுப்பதற்காக இம்முறை கையாளப்படுகிறது.

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeCl_2 + 14HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 2KCl + 6FeCl_3 + 7H_2O$$

முன்பு 82ஆவது பிரிவில் விவரித்தபடி டைபீனைல் அமீனை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தி இரும்பைத் தரம் பார்க்கையில்

1 $K_2Cr_2O_7$ ஆல் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படக்கூடிய மாசுகள் நாகத்தில் இருக்கக் கூடாது.

2 நாகத்துண்டுகள் முழுவதும் கலந்து மஞ்சள்நிறம் மாருமலிருந்தால் மேலும் நாகத்துண்டுகளைச் சேர்க்கவும். காரத்துவமுள்ள நாகஉப்பு வெண்மையான வீழ்படிவாக அல்லது கலங்கலாக உண்டாளுல், HClஐச் சேர்த்து அதைக் கரைத்து விடவும்.

H_3PO_4 உடன் இருக்கவேண்டும். இங்குப் பாஸ்பாரிக் அமிலம் வினையில் உண்டான Fe^{+++} அயனிகளை $[Fe(PO_4)_2]^{---}$ அணைவு அயனிகளாக மாற்றி, அதன் காரணமாகக் கரைசலில் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் குறைக்கும். இந்தச் சூழ்நிலையில் தான், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் உள்ள மின்னழுத்த மாறுபாட்டு எல்லைக்குள் நிலைகாட்டி நிறமாற்ற மடையும். மேலும், கரைசலின் அமிலத்துவம் உயர்ந்த நிலையில் இருக்க வேண்டும். இவ்விரண்டு குறிக்கோள்களையும் அடைய கரைசலுடன் சிறப்புப் பண்புடைய அமிலக் கலவையில்[1] (H_3PO_4 மற்றும் H_2SO_4) 25 மி.லி. சேர்க்கவும். பிறகு ஒன்று அல்லது இரண்டு துளிகள் டைபீனைல் அமீன் நிலைகாட்டிக் கரைசலைச் சேர்க்கவும் (இதற்குமேல் அதிகமாகக் கூடாது)[2]. பிறகு நீல-ஊதா நிறம் வரும்வரை[3] $K_2Cr_2O_7$ ஐச் சிறு அளவுகளில் விட்டுத் தரம் பார்க்கவும்.

கணக்கிடல்: தரம் பார்த்தலில் எடுத்துக்கொண்ட $K_2Cr_2O_7$ கரைசலில் மி.லிட்டர் பருமனை, அதன் அயர்ன் தர அளவால் பெருக்கி, மாதிரியில் உள்ள அயர்னின் அளவைக் காணவும். தாதில் உள்ள அயர்னின் சதவீதத்தைப் பிறகு கணக்கிடவும்.

அயோடின் அளவிடல்

(Iodometry)

95. இம் முறையின் முக்கிய விதிகள் (General Principles of the Method)

மற்ற உப்பீனிகளைப் போன்று அயோடினும் எளிதில் எலக்ட்ரான்களை வெளிவிடும் (ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள்) பொருட்களிடமிருந்து அவற்றை ஏற்றுக்கொள்ளும். ஆகவே, அஃது ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றியாகும். எலக்ட்ரான்களை எளிதில் ஏற்றுக்கொள்ளும் (அதாவது ஆக்ஸிஜனேற்றிகள்) பொருள்களின் செல்வாக்கின்

1 இக் கலவையைத் தயாரிப்பதற்கு 500 மி.லி. நீருடன் 150 மி.லி H_2SO_4 ஐச் (ஒப்படர்த்தி 1·84) சேர்க்கவும். கரைசல் குளிர்ந்தவுடன் 150 மி.லி, H_2PO_4 ஐச் (ஒப்படர்த்தி 1·70) சேர்க்கவும். கரைசலை 1 லிட்டருக்கு வளாவவும்.

2 1% டைபீனைல் அமீனை கரைசல் அடர் H_2SO_4–ல் (ஒப்படர்த்தி 1·84) சுட்டிக்காட்டிய அளவுக்குமேல் டைபீனைல் அமீனை எடுக்கக்கூடாது. ஏனெனில், அமிலத்துவம் குறைந்திருக்கும்போதும், மிகச் சாவதானமாகத் தரம் பார்க்கையிலும் உயர்ந்த அடர்வு நிலையில்; இந் நிலைகாட்டி வேறுவகையான மாற்றமடைகிறது. இதன் காரணமாக ($K_2Cr_2O_7$ உபரியாக உள்ள நிலையில்), நீல ஊதா நிறத்திற்குப் பதில் கரைசல் பச்சை நிறத்தையடைகிறது.

3 ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட நிலைகாட்டியின் உருவம் வினையில் ஈடுபடுவதன் காரணமாக, தரம் பார்க்கையில் இறுதியில் கிடைக்கும் நிறம் சடுதியில் மறைந்துவிடுகிறது. கரைசலில் Fe^{++} அயனிகளும் உபரியாக $K_2Cr_2O_7$ உம் இருப்பதால், இந்த ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட நிலைகாட்டி உருவாகிறது. ஆகையால், நிலைத்து நிற்கும் நிறம் கரைசலுக்கு வரும்படி செய்ய முயலவேண்டும்.

காரணமாக, I^- அயனி எளிதில் எலக்ட்ரான்களை வெளிவிட்டு, ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகச் செயல்படுகிறது.

அயோடின் தனிமமும் அயோடின் அயனியும் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறும் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க வினையின் அடிப்படையில்தான் அயடினைக் கொண்டு அளவிடும் பருமனறி பகுப்பாய்வு முறைகள் செயல்படுகின்றன.

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$$

$I_2/2I^-$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு ஒப்பிடும்பொழுது குறைவான மதிப்பாகிய $+0{\cdot}54$ வோல்ட் ஆகும். முன்பு பார்த்த ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகிய $KMnO_4$ மற்றும் $K_2Cr_2O_7$ ஆகியவற்றைவிட, I_2 ஒரு வலிமை குறைந்த ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகும். மாறாக, I^- அயனிகள், Cr^{+++} அயனிகள் மற்றும் Mn^{++} அயனிகளைவிட வலிமையுள்ள ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகும்.

ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்கப் பட்டியலில் $I_2/2I^-$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு, அனேகமாக மத்தியில் இருப்பதால், கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் தெரிகின்றன. (a) தனித்த அயோடின் பற்பல ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் (பட்டியலில் உள்ள மூன்றாவது வரிசையில் $I_2/2I^-$ என்ற அமைப்புக்குக் கீழுள்ள ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் அவ்வளவும் இதிலடங்கும். அதாவது, $E_0 < +0{\cdot}54$ வோல்ட் உள்ள அமைப்புகள் அவ்வளவும்) (b) I^- அயனிகளால் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றிகளும் சில உள்ளன (பட்டியலில் முதல் வரிசையில் $I_2/2I^-$ அமைப்புக்குமேல் உள்ள ஆக்ஸிஜனேற்றிகள். அதாவது $E_0 > +0.54$ வோல்ட் உள்ள அமைப்புகள் அவ்வளவும்).

ஆகவே, பருமனறி பகுப்பாய்வில் $I_2/2I^-$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்கப் பண்புகளை இருவகையில் பயன்படுத்தலாமெனத் தெரிகிறது. அயோடின் கரைசலைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றல் முறையில் ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை அளவிடும்பொழுதும் I^- அயனிகள் ஆக்ஸிஜனிறக்க முறையில் ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை அளவிடும் பொழுதும் பயன்படுகின்றன.

ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை அளவிடல் : தனித்த அயோடின் சோடியம் தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலுடன் கீழ்க்கண்டபடி செயல்படும்.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_4S_4O_6$$

(0·08 வோல்ட்) (0·54 வோல்ட்)

$Na_2S_4O_6$ என்ற சோடியம் டெட்ராதயனேட் என்ற உப்பு, டெட்ராதயோனிக் அமிலத்தின் உப்பு ஆகும். அயோடின் கொண்டு அளவிடும் மிக முக்கியமான வினையை அயனி வினையாகக் காட்டலாம்.

$$2S_2O_3^{--} + I \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{--}$$

இச் சமன்பாட்டின்படி உபரியாக நான்கு எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட இரண்டு $S_2O_3^{--}$ அயனிகள் இரண்டு எலக்ட்ரான்களை மட்டும் உபரியாகக் கொண்ட ஒரே $S_4O_6^{--}$ அயனியாக மாறுகிறது.[1]

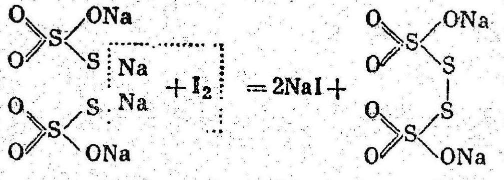
ஆகவே, இரண்டு $S_2O_3^{--}$ அயனிகள் I_2 மூலக்கூறுக்கு இரண்டு எலக்ட்ரான்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$2S_2O_3^{--} - 2e \rightarrow S_4O_6^{--}$$

சோடியம் தயோசல்ஃபேட்டின் கி.சமான எடையாவது, 2*M*:2 அல்லது *M* அதாவது, 248.2கி. ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ என்னும் வாய்பாட்டுக்குப் பொருத்தமாக) அயோடினுடைய கி.சமான எடை, அதன் கி. அணு எடைக்குச் சமம் (126·9கி.). ஏனெனில், ஒவ்வோர் அயோடின் அணுவும் I^- அயனியாக மாறும்பொழுது ஒவ்வோர் எலக்ட்ரானைப் பெறுகிறது.

$Na_2S_2O_3$ கரைசலை I_2 கரைசலுடன் தரம் பார்க்கும் பொழுது அயோடினுடைய பழுப்புநிறம் சடுதியில் மாறிவிடும். கரைசலிலுள்ள $Na_2S_2O_3$ முழுவதும் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட பிறகு, ஒரு துளி அயோடின் சேர்த்ததும் பழுப்பும் மஞ்சள் நிறம் தெரியும். ஆகவே, பர்மாங்கனேட்டைக் கொண்டு தரம் பார்ப்பதைப் போலவே, இங்கும் நிலைகாட்டி இல்லாமல் தரம் பார்க்க முடியும். இருப்பினும், முடிவு நிலையில் அயோடினுடைய நிறம் மங்கலாக இருப்பதால், அளவிடும்பொழுது முடிவு நிலையைக் காண்பது கடினம். ஆகவே, அயோடினைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது ஒரு நுண்ணிய குணமுடைய நிலைகாட்டியைத் தரம் பார்க்கப் பயன்படுத்தவேண்டும். அயோடினுடன் புறப்

1 உள்ளமைப்பில், வினையைக் கீழ்க்கண்டபடி சித்திரிக்கலாம்.



$Na_2S_2O_3$ இரண்டு மூலக்கூறுகள் $Na_2S_4O_6$ ஒருமூலக் கூறு

பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும் மாவுப் பொருள் அழுத்தமான நீலநிறத்தைக் கொடுக்கும். மாவுக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கையில் ஒரு துளி அயோடினைச் சேர்த்தவுடன் நி லைத்து நிற்கும் நீலநிறம் உண்டாகும் நிலையை முடிவு நிலையாகக் கொள்ளவேண்டும். அயோடின் கரைசலைத் தயோசல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில், ஒரு துளி நீலநிறத்தை மாற்றி நிறமற்றதாக்குவதையும் முடிவு நிலையாகக் கொள்ளலாம். இந்த மாவுக கரைசலைத் தரம் பார்த்து முடியும்பொழுது சேர்க்கவேண்டும். இந் நிலையில் கரைசலில் மிகக் குறைந்த அளவில் அயோடின் இருப்பதால், நிறம் மங்கலாக இருக்கும் மாவுக் கரைசலை முதலில் சேர்த்தால், அயோடின்-மாவு சேர்மம் மிக அதிகமான அளவில் உண்டாகி விடுவதால், தயோசல்ஃபேட்டுடன் மிகவும் தாமதமாகச் செயல் படுவதால், தேவைக்கு அதிகமான அளவு தயோசல்ஃபேட்டு சேர்ப்பதற்கு வாய்ப்பு உண்டாகும்.

அயோடின் கரைசலின் N-அளவும், தரம் பார்த்தலில் பயன் பட்ட அயோடின் மற்றும் தயோசல்ஃபேட்டின் பருமன்களும் தெரிந்திருப்பதால், தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலின் N அளவையும், தர அளவையும் எளிதில் கணக்கிடலாம். மாறாக, அயோடின் கரைசலின் N-அளவையும, $Na_2S_2O_3$ கரைசலின் N-அளவு அல்லது தரஅளவு தெரிந்தால் கணக்கிட்டு விடலாம்.

I_2 ஐ I^- அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யும் பற்பல ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை இவ் வகையில் அளவீடு செய்யலாம். அவை யாவன, H_2SO_3, H_3AsO_3 மற்றும் H_3SbO_3 ஆகிய அமிலங்களின் உப்புகள் தனித்த H_2S, $SnCl_2$ போன்றவை. அயோடின் கரைசலுடன் இவ் வகையான பொருள்களைத் தரம் பார்க்கையில் உண்டாகும் வினைகளின் சமன்பாடுகள் கீழே கொடுக்கப் படுகின்றன. (E_0 $I_2/2I^-$ = + 0·54 வோல்ட்)[1] :

$$SO_3^{--} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{--} + 2I^- + 2H^+$$
(+0·17 வோல்ட்)

$$AsO_3^{---} + I_2 + H_2O \longrightarrow AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+$$
(+0·57 வோல்ட்)

$$H_2S + I_2 \longrightarrow S\downarrow + 2I^- + 2H^+$$
(+0·14 வோல்ட்)

$$Sn^{++} + I_2 \longrightarrow Sn^{++++} + 2I^-$$
(+0·15 வோல்ட்)

போன்றவையாகும்.[2]

1 இங்குக் குறிப்பிட்டுள்ளபடி AsO_3^{---} உம் I_2 உம் வினைபட, $NaHCO_3$ ஐச் சேர்த்து H^+ அயனிகளை விலக்கவேண்டும்.

2 அடைப்பானில் குறிப்பிட்டுள்ள இலக்கங்கள் அவற்றிற்குப் பொருத்தமான ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளின் E_0 மதிப்புகளாகும்.

ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை அளவிடல்: I_2 கரைசலைப் பயன்படுத்தி ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை அளவிடுதல் போன்று, I^- அயனிகளைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை அளவிடுவதற்குத் தரம் பார்க்க KI கரைசலைப் பயன்படுத்தவேண்டும் எனத் தோன்றுகிறது. ஆனால், உண்மையில், இவ்வகையில் தரம் பார்ப்பது முடியாது. ஏனெனில், சமான நிலையைக் கண்டு கொள்ள முடியாது. $K_2Cr_2O_7$ போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றியை KI உடன் தரம் பார்த்தால், அயோடின் வெளிப்படுதல் நின்று விடுவதுதான் வினை முற்றுப்பெற்றதன் அடையாளமாகும்.

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14KCl \rightarrow 3I_2 + 8KCl + 2CrCl_3 + 7H^8O$$

(+ 1·36 வோல்ட்) (+ 0·54 வோல்ட்)

இந் நிலையைக் கண்டுபிடிப்பது கடினம் என்பது வெளிப்படை. முன்னால் விவரித்தபடி, மாவுக்கரைசலை நிலைகாட்டியாகப் பயன் படுத்தினால், அயோடின் உண்டாவதை நொடிப்பொழுதிலும் (நீலநிறம்) அயோடின் முழுவதும் மறைவதை நொடிப்பொழுதிலும் (நீலநிறம் மறைவது) கண்டுகொள்ளலாமே ஒழிய, அயோடின் வெளிப்படுவது நின்றுவிடுவதை நொடியில் காண முடியாது).

ஆகவே, இவ் வேளைகளில் சுற்றி வளைக்கும் பதிலீடு முறை பயன்படும். அமிலமும் KI உம் சேர்ந்த கலவையில் (இரண்டையும் உபரியாக எடுத்துக் கொள்ளவும்) $K_2Cr_2O_7$ போன்ற அளவிட வேண்டிய ஆக்ஸிஜனேற்றி[1] கரைசலைச் சரியான பருமனளவு பிப்பெட்டுக் கொண்டு அளந்தெடுத்துச் சேர்க்கவேண்டும்.

வினை முற்றுப்பெறுவதற்குக் (மேலே கொடுத்திருக்கும் சமன் பாட்டைப் பார்க்கவும்) கரைசலைச் சுமார் 5 நிமிடங்கள் விட்டு வைக்கவும். பிறகு வெளியான அயோடினைத் தயோசல்ஃபேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்க்கவும். அயோடினுடைய கி. சமான எடையளவு (இதன் மதிப்பும் தயோசல்ஃபேட்டின் கி. சமான எடையளவு சமம்) ஆக்ஸிஜனேற்றியாகிய $K_2Cr_2O_7$-னுடைய கி. சமான எடையளவுக்குச் சமமாகும். ஆகவே, $K_2Cr_2O_7$-ம் $Na_2S_2O_3$-உம் நேரடியாக ஒன்றுக்கொன்று செயல்படவில்லை யாயினும், அவற்றின் பொறுத்தமான அளவுகள் சமானமான

1 அல்லது வசதியான பருமனளவு நீரில் நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட மாதிரி கரைப் பதைப்போல்)வெவ்வேறு மாதிரிகள் முறைப்படி)

அளவுகளாகும்.[1] ஆகவே, கீழ்க்கண்ட வழக்கமான வாய்பாட்டைக் கணக்கிடுவதற்குப் பயன்படுத்தலாம்.

$$V_{K_2Cr_2O_7}N_{K_2Cr_2O_7} = V_{Na_2S_2O_3}N_{Na_2S_2O_3}$$

ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை அயோடின் கொண்டு அளவிடுதலைக் கீழ்க்கண்ட திட்டப்படி குறிக்கலாம்.

(a) KI + அமிலம் (குடுவையில் உபரி) + அளவிட வேண்டிய ஆக்ஸிஜனேற்றியைப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு அளந்து (அல்லது நிறுத்தெடுத்து) → வெளியான I_2 (விட்டுவைத்திருந்தால்),

(b) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ (அயோடினைத் தயோசல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்த்தல்)

ஆக்ஸிஜனேற்றியும் KI உம் ஈடுபடும் வினையில் H^+ அயனிகள் ஈடுபடாமலிருப்பின், (a) என்ற நிலையில் கரைசலுடன் அமிலத்தைச் சேர்ப்பது தேவையற்றதாகும். I^- அயனிகளை I_2 மூலக்கூறுகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்யும் பல ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை அயோடின் அளவிடு முறையில் அளவிடலாம். அவையாவன: Cl_2, Br_2, $KMnO_4$, $KClO_3$, சலவை உப்பு CaOCl, HNO_2 அமிலத்தின் உப்புகள், ஹைட்ரஜன் பெர் ஆக்சைடு, ஃபெர்ரிக் உப்புகள் மற்றும் குப்ரிக் உப்புகள் முதலியன இவ்வளவீடுகள் ஆதாரமாகக் கொண்டுள்ள வினைகளின் சமன்பாடுகள் வருமாறு,[2]

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$
$$(+1{\cdot}07\ V) \qquad (+0{\cdot}54\ V)$$

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 5I_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$$
$$(+1{\cdot}51\ V)$$

$$ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$$
$$(+1{\cdot}45\ V)$$

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ = I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$
$$(+1{\cdot}00\ V)$$

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$$
$$(+1{\cdot}77\ V)$$

$$2Fe^{+++} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Fe^{++}$$
$$(+0{\cdot}77\ V)$$

முதலியன.

[1] டைகரோமேட்டையும், தயோசல்பேட்டையும் நேரடியாகத் தரம் பார்ப்பதில்லை. ஏனெனில், அப்படிப் பார்த்தால் பல்வேறு வினைபடு பொருள்களுடன் சிக்கலான போக்குள்ள வினை செயல்படும். மேலும் அவ்வளவு நுண்ணிய நிலை காட்டியான மாவுக் கரைசலும் இங்குப் பயன்படாது.

[2] ஆக்ஸிஜனேற்ற அமைப்புகள் மற்றும் $I_2/2I^-$ ஆகியவற்றின் E_0 மதிப்புகள் அடைப்புகளில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அமிலங்களை அளவிடல்: ஆக்ஸிஜனேற்றிகள், ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் அகியவற்றை அளவிடுவதோடுகூட, அயோடின் கொண்டு அளவிடும் முறை, கீழ்க்கண்ட வினைப்படி அமிலத்தையும் அளவிடப் பயன்படுகிறது.

$$KIO_3 + 5KI + 6HCl \longrightarrow 6KCl + 3I_2 + 3H_2O$$

அல்லது,

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$
$$(+1{\cdot}09\ V) \qquad\qquad (+0{\cdot}54\ V)$$

இச் சமன்பாட்டின்படி, H^+ இயனிகள் உட்கொள்ளப்பட்டு சமானமான அளவு தனித்த அயோடின் வெளியேற்றப்படுவது தெரியும். வெளியேறிய அயோடினைத் தயோசல்பேட்டுடன் தரம் பார்த்துத் தயோசல்ஃபேட்டின் பருமன் மற்றும் அதன் N-அளவிலிருந்து கரைசலின் N-அளவும், தர அளவும் கணக்கிடலாம்.

இங்கு விவரித்தவற்றைப் பார்க்கும்பொழுது, அயோடின் கொண்டு அளவறிதல், பருமனறி முறையில் பரவலாகப் பயன்படுமெனத்தெரியும். அதன் முக்கியமான பயன் என்னவெனில், நிலைகாட்டி மிகவும் நுண்ணிய பண்புள்ளதாகையால் (மாவுக் கரைசல்) முடிவு அதிக திட்பமுள்ளதாயிருக்கும். மாவுக் கரைசலைக் கொண்டு அயோடினைக் காணக்கூடிய மிகமிகக் குறைவான அடர்வின் அளவு 1×10^{-6} முதல் 2×10^{-5} N என்ற எல்லை அளவாகும். இங்குக் கரைசலில் சிறிதளவாவது I^- அயனிகள் இருக்கவேண்டும். அயோடைடு அயனிகள் இல்லாவிடின் வினையின் நுண்ணிய தன்மை குறையும்.

அயோடின் கொண்டு அளவிட நிபந்தனைகள்

1. $I_2/2I^-$ என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் மிக அதிகமானதன்று என்பது நினைவிலிருக்கவேண்டும். ஆகையால், அயோடின் கொண்டு அளவிடும் பலவினைகள் மீள்வினைகளாகச் செயல்பட்டு முற்றுப்பெறாமல் நின்றுவிடுகின்றன. தேவையான சூழ்நிலைகளை உருவாக்கினால்தான், இவை அனேகமாக முற்றும்பெறும் நிலையை அடைகின்றன.

2. அயோடின் ஆவியாக வெளியேறி விடுமாகையால், குளர்ந்த நிலையிலேயே தரம் பார்க்கப்படுகிறது. மாவுக்கரைசல் நிலைகாட்டியாகச் செயல்படும் உணர்வுநுட்பம் வெப்பநிலை உயரும்பொழுது குறையுமாகையால், குளிர்ந்த நிலையில்தான் தரம் பார்க்க வேண்டும். ஒரு துளி அயோடின் கரைசல் சேர்த்தால் நீலநிறமாக மாறிய மாவுக்கரைசலின் வெப்ப

நிலையை உயர்த்திஞல், நீலநிறம் மறைந்துவிடுகிறது. மீண்டும் கரைசலைக் குளிரவைத்தால் நீலநிறம் உண்டாகும்.

3. அடர் காரக் கரைசல்களில் அயோடின் கொண்டு அளவிடத் தரம் பார்க்க முடியாது. ஏனெனில், கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி அயோடின் காரத்துடன் செயல்படும்.

$$I_2 + 2NaOH \longrightarrow NaIO + NaI + H_2O$$

அல்லது,

$$I_2 + 2OH^- \longrightarrow IO^- + I^- + H_2O$$

IO^- என்ற ஹைப்போ அயோடைட்டு அயனிகள் கரைசலில் இருக்க முடியாது. ஏனெனில், அவை I_2 ஐவிட, வலிமைமிக்க ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும். ஆகையால், தயோசல்ஃபேட்டை அரை குறையாக ஆக்ஸிஜனேற்றச் செய்து சல்ஃபேட்டாக மாற்றும்.

$$S_2O_3^{--} + 4IO^- + 2OH^- \longrightarrow 4I^- + 2SO_4^{--} + H_2O$$

கரைசலில் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு OH^- அயனியின் அடர்வு உயர்ந்துள்ளதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு அதிகமான தயோசல்ஃபேட்டு, சல்ஃபேட்டாக மாறும். இந்தப் பக்கவிளையின் காரணமாகப் பகுப்பாய்வின் சரியான விடையைக் கணக்கிட முடியாமல் போய்விடுகிறது. ஆகவே, கரைசலின் pH அளவு 9-க்குமேல் போகாமல் பார்த்துக்கொள்ளவேண்டும்.

விளை செயல்படும்பொழுது, H^+ அயனிகள் உண்டாஞல், விளை நமக்குத் தேவையான திசையில் முழுவதுமாகச் செயல்படும் பொருட்டு, இந்த H^+ அயனிகளை நீக்கவேண்டும். $HaHCO_3$ ஐச் சேர்த்தால், கீழ்க்கண்டபடி செயல்பட்டு H^+ அயனிகளை நீக்கி விடும்.

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + \uparrow CO_2$$

கரைசல் சிறிது காரக் குணமுள்ளதாக (pH $\approx$ 8) மாறிஞலும் இது தரம் பார்த்தலில் குறுக்கிடுவதில்லை.

4. அயோடின் நீரில் கரைவது மிகக் குறைவாயிருப்பதால், ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை அயோடின் கொண்டு அளவிடுகையில் கணி சமான அளவு உபரியாக KI ஐச் சேர்க்கவேண்டும். விளையில் வெளியான அயோடின் KI உடன் சேர்ந்து நிலையற்ற அணைவுச் சேர்மமான KI_3 ஐக் கொடுத்து நீரில் நன்கு கரைகிறது.

$$KI + I_2 \rightleftarrows K[I_3] \text{ அல்லது } I^- + I_2 \rightleftarrows [I_3]^-$$

தயோசல்பேட்டை அயோடினுடன் தரம் பார்க்கையில் இச் சேர்மம் குறுக்கிடுவதில்லை. ஏனெனில், மேலே காட்டியுள்ள விளையின் மீள்தன்மையிஞல் கரைசலில் தேவையான அளவு

அயோடின் நிற்கும். பிறகு, தனித்துள்ள அயோடின் தயோ சல்ஃபேட்டுடன் செயல்பட்டு விடுவதால், I_2 மற்றும் I_3^- ஆகிய வற்றிற்குள்ள சமநிலை சீர்குலைந்து மேலும் I_2 கரைகிறது.

மேலும், KI உபரியாகக் கரைசலில் இருந்தால், ஆக்ஸிஜனேற்றிக்கும் I^- அயனிக்குமுள்ள வினைக்கு வேகமாற்றியாகச் செயல்பட்டு, நாம் விரும்பும் திசையில் வினைமுற்றுப் பெறும்படி உதவுகிறது.

வினையில் H^+ அயனிகள் உட்கொள்ளப்பட்டால், கரைசலின் அமிலத்தை உயர்த்தினாலும் இதே முடிவுதான் விளையும்.

5. மிக அதிக அளவில் அமிலமும், KI உம் பயன்படுத்தப் பட்டபோதிலும், ஆக்ஸிஜனேற்றிக்கும் I^- அயனிக்குமுள்ள வினையின் வேகம் குறைவுதான். ஆகவே, ஆக்ஸிஜனேற்றியைச் சேர்த்த பிறகு வெளியான அயோடினைத் தரம் பார்ப்பதற்கு முன் சிறிது நேரம் இடைவெளி விடுவது வழக்கம்.

6. தரம் பார்த்தலுக்கு முன்பு வினைபொருட் கலவையை விட்டு வைப்பது இருட்டறையாயிருத்தல்வேண்டும். ஏனென்னில், வாயுமண்டல ஆக்ஸிஜன் I^- அயனிகளை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்வதற்கு வெளிச்சம் வினைவேகமாற்றியாகப் பயன்படும்.

$$4I^- + 4H^+ + O_2 \longrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

96. அளவறி கரைசல்களைத் தயாரித்தல் (Preparation of Standard Solutions)

தயோசல்ஃபேட்டுக்கரைசல்: 50மி.லி. கரைசலில் ஒரு துளி 0.01 N அயோடின் கரைசலைச் சேர்த்தவுடன் நல்ல நீலநிறம் உண்டா வதற்கு உயர்ந்த உணர்வு நுட்பமுள்ள அயோடின்-மாவுக்கரைசல் வினைவழி செய்கிறது. ஆகவே, 0·1N கரைசலுக்குப் பதிலாக 0·02N அயோடின் கரைசலும், தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலும் பயன் படுத்தலாம். தரம் பார்க்கும் கரைசல்களின் அடர்வு குறையக் குறையத் துளிப் பிழையின் அளவும் குறையுமென முன்பு கண்டோம். (50-ஆவது பிரிவு). மேலும் கூடுதலான விலையுள்ள KI மற்றும் I_2 ஆகியவற்றைக் குறைவாகச் செலவு செய்து சிக்கனத்தைக் கடைபிடிப்பதும் முக்கியமாகும்.

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ஒரு படிகப்பொருள். பொருத்தமான சூழ்நிலைகளில் இப் பொருளை வேதிச் சுத்தமான நிலையில் அடையலாமெனினும், சரியான அளவை நிறுத்தெடுத்து அளவறி கரைசலைத் தயாரிக்க முடியாது. ஏனென்னில், முதனிலை அளவுப்பொருளாகச்

செயல்படும் தகுதிஅதற்குக் கிடையாது (54ஆவது பிரிவு). ஒப்பிடுகையில் அஃது ஒரு நிலையற்றபொருள். எடுத்துக்காட்டாக, நீரில் கரைந்துள்ள கார்பானிக் அமிலத்துடன் அது கீழ்க்கண்டபடி வினைபுரியும்.

$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 + NaHSO_3 + \downarrow S$$

இதன் காரணமாகத் தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலின் N-அளவு சிறிது கூடும். $Na_2S_2O_3$-ன் கி.சமான எடைஅளவு M. ஆனால், $NaHSO_3$-ன் கி.சமான எடையளவு $\frac{1}{2}$ M ஆகையால், மேற்காட்டிய வினையில் ஒரு கிராம் சமான எடையளவு $Na_2S_2O_3$, இரண்டு கிராம் சமான எடையளவு $NaHSO_3$ஐக் கொடுக்கும்.

இக் காரணத்தால் கீழ்க்கண்ட முடிவுகள் தெளிவாகும்.

(1) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ஐச் சரியாக நிறுத்தெடுப்பது தேவையற்ற வேலையாகும்.

(2) கரைசலைத் தயாரித்தவுடன் அளவறியாமல் சுமார் 10 நாட்களாவது விட்டுவைத்துப் பிறகு அளவறிய வேண்டும். இருப்பினும், அப்பொழுதே கொதிக்க வைத்துக் குளிரவைத்த நீரைப் பயன்படுத்தி, தரஅளவை நிலைநிறுத்த[1] ஒரு லிட்டர் கரைசலுக்கு 0·1 கி. Na_2CO_3ஐச் சேர்த்தால், கரைசலைத் தயாரித்த அன்றே அளவறியலாம். NaOH கரைசலைப் போலவே, $Na_2S_2O_3$ கரைசலையும், சோடாச் சுண்ணும்பு அல்லது அஸ்கரைட் கொண்ட குழாயைச் செருகிய குடுவைகளில் வைத்து, CO_2 புகாமல் பாதுகாக்கவேண்டும் (எடுத்துக்காட்டாக, 31a, 55 ஆகிய படங்களைப் பார்க்கவும்). பிறகு, $Na_2S_2O_3$-ன் தர அளவு சீராகக் குறைவதால், அதை அடிக்கடி சரிபார்க்க வேண்டும். தர அளவு குறைவது கீழ்க்கண்ட காரணங்களால் உண்டாகும்.

(1) வாயு மண்டல ஆக்ஸிஜனால் $Na_2S_2O_3$ ஆக்ஸினேற்றப்படல்[2].

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + \downarrow 2S$$

(2) நுண்ணிய உயிர்ப்பொருட்களால் (தயோபாக்டீரியா) தயோசல்ஃபேட்டுச் சிதைக்கப்படுதல். தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசல் நிலையற்றிருப்பதற்கு இதுதான் முக்கியக் காரணம். இதைத் தடுப்பதற்கு நச்சுக்கொல்லியாக ஒரு லிட்டர் கரைசலில் 10மி.கி. HgI_2 ஐச் சேர்க்கவேண்டும். இவ்வகையான நுண் கிருமிகள் வெளிச்சத்தில் பெருகுமாகையால், கரைசலை இருட்டில் வைக்கவேண்டும்.

1 கார்பானிக் அமிலத்திலுள்ள H^+ அயனிகளுடன் CO_3^{--} அயனிகள் சேர்ந்துவிடுகின்றன. $H^+ + CO_3^{--} \rightarrow HCO_3^-$

2 இவ்வினை Cu^{++} அயனிகளால் வேகமாற்றம் செய்யப்படுகிறது.

தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலைத் தயாரிக்கும்பொழுது அதன் கிராம் சமான எடை (24·2), தேவையான அளவு N அளவு (சுமாராக 0·02) ஆகியவற்றுடன்கூட மேற்குறிப்பிட்ட கருத்துகளையும் மனத்தில் கொள்ளவும். தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலை அளவிடல் 97ஆவது பிரிவில் விவரிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

அயோடின் கரைசல்: அளவறி அயோடின் கரைசலை, வேதிச் சுத்தமான அயோடின் படிகங்களைச் சரியாக நிறுத்து எடுத்து, அல்லது கடையில் கிடைக்கும் சாதாரண அயோடின் ஆகிய இரண்டு வகையில் எதிலிருந்தும் தயாரிக்கலாம். பின் முறையானால், அளவறி $Na_2S_2O_3$ கரைசலைக் கொண்டு அளவறிய வேண்டும். அவ் விரு முறைகளையும் ஆராய்வோம்.

வேதிச்சுத்தமான அயோடின் படிகங்களைச் சரியாக நிறுத்தெடுத்துக் கரைசல் தயாரித்தல்: கடையில் கிடைக்கும் சாதாரண அயோடினில், Cl_2, மற்ற உப்பீனிகளுடன் அயோடின் சேர்ந்த சேர்மங்களான, ICl, IBr மற்றும் ICl_3 மற்றும் நீராவி போன்ற மாசுகள் படிந்திருக்கும். அயோடினுடைய உருகு நிலைக்குக் கீழேயே, அதன் ஆவியழுத்தம் வாயுமண்டல ஆவி அழுத்தத்துக்குச் சமமாய் இருப்பதன் அடிப்படையில் அதைச் சுத்தப்படுத்தும்முறை அமைந்துள்ளது. ஆகவே, திட அயோடினுடைய வெப்பநிலையை உயர்த்தினால், அஃது உருகாமலேயே ஆவியாக மாறிப் பாத்திரத்தின் குளிர்ந்த பாகத்தில் திடவடிவுப் படிகங்களாகப் படிகின்றன. திரவ நிலைக்கு மாறாமல் திடப் பொருள் ஆவியாதலுக்குப் பதங்கமாதல் எனப்பெயர்.

அயோடினைப் பதங்கமாதல் முறையில் சுத்திரிகரிப்பதற்கு முன்னால், அதிலுள்ள மாசுகளை ஆவியாகாப் பொருட்களாக மாற்றவேண்டும். இதற்காக, கடைப்பொருளான அயோடினுடன் KI மற்றும் CaO ஆகியவற்றைச் சேர்த்து ஜேஸ்பர் அல்லது அகேட் போன்ற மாணிக்கக் கல்லால்[1] செய்த கல்வத்திலிட்டு அறைக்கவும். CaO, நீரைக்குடித்து $Ca(OH)_2$ ஆகமாறும். அயோடின் ஹேலைடுகளுடன் KI சேர்த்து, அயோடினாகவும் ஆவியாகா உப்புகளாகவும் கீழ்க்கண்டபடி மாறுகின்றன.

$$ICl + KI \rightarrow I_2 + KCl$$
$$IBr + KI \rightarrow I_2 + KBr$$

KI உம் CaO உம் கலந்த கடைச்சரக்கான அயோடினை நன்கு உலர்ந்த சுத்தமான மூக்குக் குவளையில் வைத்து, அதன்மேல் ஓர்

1 பீங்கான் கல்வம பயன்படாது. அதன் சொரசொரப்பான சுவர்களில் கணிசமான அளவு அயோடின் தங்கிவிடும்.

உருண்டை வடிவக் கண்ணுடி மூசையில் குளிர் நீரை நிரப்பி மூடவும். மூக்குக் குவளையை வெப்பத் தட்டின்மேல் வைத்து எச்சரிக்கையுடன் சீராகச் சூடேற்றவும். உருண்டைக் குடுவையின் குளிர்ந்த அடிப்பாகத்தில் படியும் அயோடின் படிகங்களை ஒரு கண்ணுடிக் குச்சியினுல் அடிக்கடி சுரண்டி, எடை தெரிந்த கடிகாரக்கண்ணுடியில் சேகரித்து, சாதாரணத் தராசில் நிறுக்கவும். கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு வேண்டிய அளவு அயோடின் கிடைக்கும்வரை பதங்கமாதலைத் தொடரவும். இங்கு 250 மி.லி. $0{\cdot}02N$ அயோடின் போதுமானது. அயோடினின் கி. சமான அளவும், கி. அணு அளவும் சமமாகையால், 126·9 கி. ஆகையால், தேவைப்படும் அளவாவது,

$$\frac{126{\cdot}9\times0{\cdot}02\times250}{1{,}000}\approx 0{\cdot}6 \text{ கி. அயோடின்}$$

அயோடின் கரைசலைத் தயாரிக்கையில், அயோடின் எளிதில் ஆவியாகக்கூடியது என்றும், அதன் ஆவி நஞ்சாகையால், ஆவிக் கூட்டத்தின் காற்றை மாசுபடுத்துவதோடுகூட, உலோகக் கருவிகளின் பாகங்கள் துருப்பிடிக்கவும் வழிவகுக்கும். ஆகவே, அயோடினைக் கையாள்வதையும் ஆவியாகுவதையும் புகை வெளியேற்று மிடத்தில் வைத்துச் செய்யவேண்டும். பகுப்பாய்வுத் தராசை அயோடின் ஆவியிலிருந்து காப்பாற்றவேண்டும். எக் காரணத்தைக் கொண்டும் திறந்த பாத்திரத்தில அயோடினை எடுத்துக் கொண்டு தாரசு அறைக்கு வரக்கூடாது. அந்த மாதிரி அயோடினைத் திறந்த பாத்திரத்தில் வைத்துப் பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுக்கக்கூடாது.

நீரில் அயோடினின் கரைதிறன் மிகக் குறைவு என முன்னரே கூறப்பட்டது. ஆகவே, அதைக் KI கரைசலில் கரைக்கவும். KI உடன் I_2 கலந்து ஒரு செம்பழுப்பு நிற அணைவுச் சேர்மம் உண்டாகி நீரில் எளிதில் கரையும்.

$$I_2 + KI \rightleftharpoons K[I_3]$$

எளிதாகவும் வேகமாகவும் கரைவதற்குக் குறைந்தது அயோடினுடைய எடையைப் போன்று மூன்று பங்கு எடையாவது KI எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். அயோடினை நிறுக்கும் பொழுது, அஃது ஆவியாகுந் தன்மையுள்ளது என்பதும் நினைவிலிருக்கவேண்டும். KI கரைசலில் கரைந்துள்ள அயோடினுடைய ஆவியாகும் தன்மை மிகக் குறைவாகையால், கரைந்துள்ள நிலையில் அயோடினை நிறுப்பதுதான் நல்லது. இதைக் கீழ்க்கண்டபடி செய்யவும். முதலில் ஓர் எடை போடும் குடுவையில் சுமார் 2—3கி. KI படிகங்களை எடுத்துச் சாதாரண

தராசில் நிறுத்து, குறைந்த அளவு நீரில் கரைக்கவும். கரைசல் சுற்றுப்புற வெப்பநிலைக்கு வந்தவுடன் (KIஐக் கரைக்கையில் வெப்பம் உட்கொள்ளப்படும்) எடை போடும் குடுவையை மூடியால் அடைத்து, ஒரு பகுப்பாய்வுத் தராசில் சரியாக எடை போடவும். இப்பொழுது, தேவைப்பட்ட அளவு (~ 0·6கி.) அயோடினைக் கடிகாரக் கண்ணாடித் தட்டிலிருந்து ஒரு கண்ணாடிக் குச்சியினால் KI கரைசலுக்குள் தள்ளி (இதைப் புகை போக்குமிடத்தில்தான் செய்யவேண்டும்) உடனே மூடியால் அடைத்துக் குடுவையை மீண்டும் துல்லியமாக எடை போடவும். இரண்டு எடைகளின் வேறுபாடு, எடுத்துக்கொண்ட அயோடினுடைய எடையாகும். எடை போடும் குடுவையிலுள்ள கரைசலை எச்சரிக்கையுடன் குலுக்கி, அயோடின் முழுவதையும் கரையச் செய்யவும்.[1] பிறகு ஒரு புனல் வழியாக, 250 மி.லி. அளவுக் குடுவைக்கு மாற்றவும். எடை போடும் குடுவையிலும் புனலிலும் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் அயோடினைக் கழுவிக் குடுவையில் விட்டு கோடுவரை நீரைச் சேர்த்து, குடுவையைக் கண்ணாடி அடைப்பானால் மூடிக் கரைசலை நன்கு குலுக்கவும்.

வழக்கம்போல், கரைசலின் N- அளவையும் கணக்கிடவும் (55ஆவது பிரிவு).

(சுத்திகரிக்கப்படாத) கடைச்சரக்கு அயோடினிலிருந்து கரைசலைத் தயாரித்தல்: சுத்தி செய்யப்படாத அயோடினிலிருந்து கரைசலைத் தயாரிப்பதும் முன்பு விவரித்ததைப் போன்றதுதான். ஒரு வேற்றுமை என்னவெனில், அயோடினைப் பதங்கமாக்குவது இங்குத் தேவையில்லை. சுமார், 0·6–0·7கி. கடைச்சரக்கு அயோடினை ஒரு சாதாரணத் தராசு கொண்டு நிறுத்தெடுக்கவும். அதே சமயத்தில் சுமார் 2–3 கிராம் KI படிகங்களைக் குறைந்த அளவு நீரில் கரைக்கவும். நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட அயோடினைக் கரைசலில் சேர்க்கவும். அயோடின் கரைந்தவுடன் கரைசலை 250மி.லி. அளவுக் குடுவைக்கு மாற்றி நீர்விட்டு வளாவவும். இக் கரைசலை அளவறி தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசல் கொண்டு அளவறிய வேண்டும் (பகுதி 100).

மாவுக்கரைசல்: மாவுக்கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு, கரையும் மாவு, என்று சொல்லக்கூடிய பொருளில் சுமார் 0·5 கிராமைச் சிறு அளவு நீரில் சேர்க்கவும். இதனால் கிடைக்கும் பசையை, 100மி.லி. கொதி நீரில் இட்டுச் சுமார் 2 நிமிடங்கள் கொதிக்க விட்டுச் (கரைசல் தெளிவடையும்வரை) சூடாகவே வடிகட்டவும்.

[1] அயோடின் முழுவதும் கரையாவிட்டால், இன்னும் கொஞ்சம் KIஐச் சேர்க்கவும்.

மாருக, மாவு, பாத்திரத்தின் அடியில் படியும்படிவிட்டு, மேல் பாகத்தில் தெளிந்து நிற்கும் கரைசலை இறுத்தெடுத்துப் பயன் படுத்தலாம்.

நுண்ணிய உயிர்ப் பொருள்களுக்கு மாவு ஒரு நல்ல ஆகார மாகையால், வெகு சீக்கிரத்தில் மாவு கெட்டுவிடும் என்பதை நினைவிலிருத்தவேண்டும். தயாரிக்கும்பொழுது, சில மி.கி. HgI_2ஐக் கரைசலுடன் சேர்த்தால், மேலும் நன்கு நிலைத்திருக்கக் கூடிய மாவுக்கரைசல் கிடைக்கும்.

50 மி.லி. நீரில் ஒரு துளி 0·02 *N* அயோடினைச் சேர்த்து 2—3 மி.லி. மாவுக்கரைசலை விட்டால், நீலநிறம் கிடைக்கவேண்டும். நிறம் நீலமாக இல்லாமல் ஊதாவாகவோ அல்லது பழுப் பாகவோ இருப்பின், மாவு கெட்டுவிட்டது என்றும் நிலை காட்டியாக உபயோகப்படுத்துவதற்குப் பயனற்றது என்றும் தீர்மானிக்கவும்.

97. $Na_2S_2O_3$ கரைசலை அளவறிதல் (Standardisation of $Na_2S_2O_3$ Solution)

$Na_2S_2O_3$ஐ அளவீடு செய்வதற்குப் பல முதனிலை அளவீடுகள் உள்ளன. அவையாவன: வேதிச் சுத்தமான திடநிலை அயோடின், பொட்டாசியம் அயோடேட்டு, பொட் டாசியம் புரேமேட்டு, பொட்டாசியம் ஃபெர்ரிசயனேடு, பொட் டாசியம் டைக்ரோமேட்டு முதலியன. அளவறி $KMnO_4$ கரைசலைக் கொண்டும் $Na_2S_2O_3$ஐ அளவறிய முடியும். அயோடின் கொண்டு அளவறிதலையும், பர்மாங்கனேட்டுக் கொண்டு அளவறி தலையும் தொடர்பு கொள்ளச் செய்வதால், இம் முறை கவர்ச்சி யுள்ளதாகும். இருப்பினும் இது துல்லியம் குறைந்த முறையாகும் (85 ஆவது பிரிவு). நடைமுறையில் $K_2Cr_2O_7$ அடிக்கடி பயன் படுகிறது.

வாய்பாட்டுக்குப் பொருத்தான வேதிச்சுத்தமுள்ள பொட் டாசியம் டைக்ரோமேட்டை நீரிற்கரைத்துத் திரும்பப் படிக மாக்கி, 200°செ. வெப்பநிலையில் உலரவைத்துத் தயார் செய்யலா மென முன்பு கூறப்பட்டது. கரைசலிலும் சரி, திடநிலையிலும் சரி, இஃது ஒரு நிலைப்புத் தன்மையுள்ள பொருள். அதன் தீமை களாவன: அதன் கி. சமானஎடை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில் குறை வானது. கரைசலில் Cr^{+++} அயனிகள் உண்டாவதால் பச்சை நிறம் சூழ்ந்து கொண்டு, சமான நிலைப்புள்ளியை நிர்ணயிக்க முடியாமல் போய்விடும். தரம் பார்த்தலுக்குமுன் கரைசலை நிறைய நீர் விட்டு வளாவி நிறத்தை மங்கவைப்பது வழக்கம்

$K_2Cr_2O_7$-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் ($E_o = +1{\cdot}36V$) $Na_2S_2O_3$-ன் மின்னழுத்தத்தைவிட ($E_o = +0{\cdot}08V$) உயர்ந்திருப்பதால், அதை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்ய முடியுமாதலால் வினையின் போக்குச் சிக்கலானமையால் ஒரு சமன்பாட்டால், அதைக் காட்டமுடியாது. ஆகையால், ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை அளவறிவதற்குப் பயன்படும் அயோடின் அளவு முறையைக் கொண்டு $Na_2S_2O_3$ அளவறியப்படுகிறது. முதலில் KI உம் H_2SO_4 உம் உள்ள கலவையில் சரியாக அளந்தெடுத்த $K_2Cr_2O_7$ கரைசலைச் சேர்க்கவேண்டும். இப்பொழுது டைக்ரோமேட்டை அதற்குச் சமான அளவுள்ள அயோடின் இடப்பெயர்ச்சி செய்துவிடும். அளவறிய வேண்டிய தயோசல்ஃபேட்டைக்கொண்டு தரம் பார்க்கவும். இவ் வினைக்குரிய சமன்பாடுகள் 95 ஆவது பிரிவில் , கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

அளவறி $K_2Cr_2O_7$ கரைசலைத் தயாரித்தல் : KI உடன் வினைபடும் பொழுது ஒரு மூலக்கூறு $K_2Cr_2O_7$, ஆறு எலக்ட்ரான்களைப் பெறுமாகையால், டைக்ரோமேட்டின் கி. சமான எடையாவது,

$$\text{கி. சமான எடை } K_2Cr_2O_7 = M{:}6 = 49{\cdot}03 \text{ கி.}$$

கி. சமான எடையிலிருந்து 250 மி,லி: $0{\cdot}02N$ கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு வேண்டிய $K_2Cr_2O_7$-ன் எடையைக் கணக்கிடலாம்.

வழக்கமான முறையில் பகுப்பாய்வுத் தராசைக்கொண்டு $K_2Cr_2O_7$ ஐ நிறுத்தெடுத்து, 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையில் கொட்டி, கோடுவரை நீரைவிட்டுக் குலுக்கிச் சமச்சீருள்ள கரைசலாக்கவும். கரைசலின் N-அளவைக் கணக்கிடவும்.

தரம் பார்த்தல் பியூரெட்டில் $Na_2S_2O_3$ கரைசலை நிரப்பவும். மட்டத்தைப் பூஜ்ய மட்டத்திற்குச் சரிப்படுத்தவும். ஒரு பெரிய கூம்புக்குடுவையில்[1] 5·7 மி.லி. வரை 20% KI கரைசலையும், 10–15 மி லி. வரை 2 N H_2SO_4 ஐயும் எடுத்துக்கொள்ளவும். தகுதியுள்ள அளவு பருமன் (25மி.லி,) $K_2Cr_2O_7$ கரைசலைப் பிப்பெட்டால் எடுத்துக் குடுவையை ஒரு கடிகாரக் கண்ணாடியால்

1 KIஐயும் H_2SO_4 ஐயும் சேர்க்கும்பொழுது அயோடின் தனிமம் வெளிப்படுவதில்லை என்பதை உறுதிப்படுத்த பூர்வாங்கமான சோதனை செய்யப்படவேண்டும். KI–ல் KIO_3 மாசுப் பொருளாக இருப்பின், I_2 வெளியாகி, கரைசல் பழுப்புநிறம் பெற்றிருக்கும். இப்படியானால், KI ஐயும் H_2SO_4 ஐயும் ஒரு தனி மூகக்குக் குவளையில் கலந்து, வெளியான அயோடினை $Na_2S_2O_3$ கரைசலைச் சீராகக் கலந்து ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து, ஒருதுளி $Na_2S_2O_3$ சேர்த்தால் கரைசலின் நிறம் மாறும்படி செய்யவும். மிகக் குறைவான அளவுகூட $Na_2S_2O_3$ உபரியாக இருத்தலை தவிர்க்கவும். ஏனெனில், தொடர்ந்து தரம் பார்க்குமபொழுது பிழைபட்ட முடிவு கிடைக்கும். இங்குப் பயன்படுத்தப்படும் $Na_2S_2O_3$–ன் பருமனைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டியதில்லை.

மூடி அயோடின் ஆவியாகமாறி வெளியேறுவதால், உண்டாகும் இழப்பைத் தவிர்த்து, கலவையைச் சுமார் 5 நிமிடங்கள் இருட்டறையில் விட்டு வினை முற்றுப்பெறச்செய்யவும்.

கடிகாரக் கண்ணுடியை எடுத்துவிட்டுக் காய்ச்சி வடித்த நீரை விட்டு அலசிக் குடுவையில் விடவும். சுமார் 200 மி.லி. நீரை விட்டு, தையோசல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்க்கவும். முதலில் நிலைகாட்டி இல்லாமல் தரம் பார்க்கவும். கரைசலின் நிறம் கரும் பழுப்பிலிருந்து மங்கலான மஞ்சள் நிறத்திற்கு மாறியவுடன், 5மி லி. மாவுக்கரைசலைச் சேர்த்து ஒரு துளி $Na_2S_2O_3$ கரைசல் நீல நிறத்தைப் பச்சைநிறமாக மாற்றும் வரை தொடர்ந்து தரம் பார்க்கவும். கடைசித் துளி $Na_2S_2O_3$ ஐச் சீராகச் சேர்த்து ஒவ்வொரு முறையும் கரைசலை நன்கு குலுக்கவும். காட்சிப்பதிவு செய்தபிறகு, ஒரு துளி (அதற்குமேல் கூடாது.) $K_2Cr_2O_7$ ஐச் சேர்த்துத் தரம் பார்த்தது சரிதாஞ என்று பார்க்கவும். தரம் பார்த்தது அதிகமாயில்லாவிடின், ஒரு துளி $K_2Cr_2O_7$ சேர்த்த உடனேயே நீலநிறம் உண்டாகும்.

துல்லியமாகத் தரம் பார்த்ததை இரண்டுமுறை மீண்டும் செய்யவும். ஒத்த முடிவுகளின் (ஒன்றுக்கொனறு 0 1 மி.லிட்டருக்குமேல் வேறுபடக்கூடாது) சராசரியைக் கணக்கிடவும்.

கணக்கிடல் $Na_2S_2O_3$ உம், $K_2Cr_2O_7$ உம் நேரடியாக வினை புரியாவிடினும் அவற்றின் எடையினளவுகள் இங்குச் சமான அளவில் உள்ளன. கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி,

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

தரம் பார்த்தலில் பயன்பட்ட கரைசல்களின் பருமன்கள், டைக்ரோமேட்டின் N-அளவு ஆகியவற்றிலிருந்து, தயோசல்பேட்டுக் கரைசலின் N-அளவைக் கணக்கிடவும்.

ஆய்வுக்கூடத்தில், வேதிச்சுத்தமான அயோடினை நிறுத்தெடுத்துத் தயாரித்த அளவறி அயோடின் கரைசல் இருந்தால், அதைக் கொண்டு தயோசல்ஃபேட்டின் தர அளவைச் சரிபார்க்கலாம். இதற்கு ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனுள்ள அயோடின் கரைசலைத் தயோசல்ஃபேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்க்கவும். இரண்டாவது முறையைக் கொண்டு, மட்டும் $Na_2S_2O_3$ஐ அளவறியலாம். ஆனுல், இஃது அவ்வளவு சரியன்று. ஏனெனில், இரண்டு வழிகளிலும் அளவறிந்த முறைகளிலுள்ள பிழைகள் கூட்டப்பட்டுவிடும்.

அளவறி தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசல் தயாராயிருந்தால் மேலே கூறியவற்றிற்கு எதிரான சிக்கலைத் தீர்க்கலாம்.

அதாவது, கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் டைக்ரோமேட்டுக் கரைசலிலுள்ள குரோமிய அளவைக் கண்டுகொள்ளலாம். குரோமேட்டு CrO_4^{--} அயனி, Ba^{++} மற்றும் Pb^{++} அயனிகளுடன் வீழ்படிவு கொடுப்பதால், இவ்வயனிகளைப் பருமனறி முறைகளில் அளவீடு செய்ய இம் முறை பயன்படும். லெட்டை அளவீடு செய்ய அயோடின் கொண்டு அளவிடும் முறைதான் மிக நல்லமுறையாகும். இம் முறையில், அளவு தெரியாத கரைசலுடன், $CH_3COOH + CH_3COONa$ ஆகிய தாங்கல் கரைசல் இருக்கும்பொழுது அளந்தெடுக்கப்பட்ட உபரியான $K_2Cr_2O_7$ ஐச் சேர்க்கவும். வீழ்படிவை வடிகட்டி, கரைசலிலுள்ள எஞ்சிய டைக்ரோமேட்டைத் தரம் பார்க்கவும்.

அயோடின் கொண்டு தரம் பார்க்கும் முறை, Na_2SO_4 போன்ற சல்ஃபேட்டுகளைப் பருமனறி முறையில் அளவீடு செய்யப் பயன்படும். அளவிட வேண்டிய கரைசலுடன் $BaCrO_4$ கரைத்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலைச் சேர்த்தால், கீழ்க்கண்ட வினை செயல்படும்.

$$Na_2SO_4 + BaCrO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + Na_2CrO_4$$

எஞ்சியுள்ள $BaCrO_4$ஐ விலக்க கரைசலுடன் காரத்தைச் சேர்த்து நடுநிலையாக்கவும் ($BaCrO_4$, அடர் காரக் கரைசலில் கரையும். ஆனல் நீரில் கரையாது). வீழ்படிவை ($BaCrO_4 + BaSO_4$) வடிகட்டிக் கழுவவும். வடிதிரவம் மற்றும் கழுவுத் திரவம் ஆகியவற்றிலுள்ள Na_2CrO_4 ஐ, அயோடின் அளவீடு முறையில் அளவிடவும். பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்ட கரைசலில் Na_2CrO_4 உம் Na_2SO_4 சமான அளவுகளாகையால், கரைசலிலுள்ள SO_4^{--} அயனியின் அளவை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

98. சலவை உப்பில் உள்ள கிளர்வுற்ற குளோரினை அளவிடல் (Determination of Active Chlorine in Bleaching Powder)

சலவைத்தூள் அல்லது சலவை உப்பு என்பது, ஒரு கலவைப் பொருளாகும். அதன் மிக முக்கியமான கூறு, $Ca(OCl_2)$. $CaCl_2$ என்ற இரட்டை உப்பு ஆகும். அதன் வாய்பாட்டை எளிய முறையில் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம். $CaCl(OCl)$ அல்லது, $CaOCl_2$. இவ் வுப்புடன்கூட சலவைத்தூளில் கணிசமான அளவுக்குச் சுண்ணும்பும் சிறு அளவு $Ca(ClO_3)_2$ உம் $CaCl_2$ உம் உள்ளன.

அமிலத்தைச் சலவைத்தூளில் சேர்த்தால் குளோரின் தனிமம் வெளியேறும்.

$$CaCl(OCl) + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2 \uparrow$$

சலவைத்தூளின் தரத்தை அதிலுள்ள கிளர்வுற்ற குளோரின் அளவு நிர்ணயிக்கும்.

கிளர்வுற்ற குளோரினை அளவிடக் கீழ்க்கண்ட வினை பயன் படும்.

$$CaCl(OCl) + 2KI + 2HCl \rightarrow I_2 + 2KCl + CaCl_2 + H_2O$$

வெளியான அயோடினை (அயோடின் அளவும், சலவைத் தூளில் உள்ள கிளர்வுற்ற குளோரின் அளவும் சமானமாகும்) மாவுக் கரைசல் உடன் இருக்க, தயோசல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்க்கவும். சலவை உப்பை நீரில் கரைத்துக் கிடைத்த கரைசலில் உள்ள கிளர்வுற்ற குளோரினை அளவிட்டுத் துல்லிய மான முடிவை அடைய முடியாது. ஏனெனில், சில குளோரின் சேர்மங்களைச் சுண்ணும்பு பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும். ஆகவே, ஒரு தொங்கல் கரைசலைப் பயன்படுத்தவேண்டும்.

வழிமுறை ; ஒரு பகுப்பாய்வுத் தராசில், சுமார் 0·4–0·6 கிராம் சவைத்தூளை ஒரு மூடி இட்ட எடைபோடும் குடுவையில் வைத்து நிறுத்தெடுக்கவும். ஊற்றுவதற்கு மூக்கு உள்ள ஒரு கல்வத்தில் மாதிரியைச் சுமார் 5 மி.லி. நீருடன் நன்கு அறைத்து, பசைபோலுள்ள தொங்கு கரைசலை அளவறி முறையில் 250 மி.லி. அளவுக் குடுவைக்கு மாற்றவும். கல்வம், உலக்கை, மற்றும் புனல் ஆகியவற்றில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் பொருளைக் கழுவி அளவுக் குடுவையில் விடவும். அளவுக் குடுவையில் கோடு வரை நிரப்பி நன்கு குலுக்கவும். உடனே, அதாவது துகள்கள் அடியில் படியுமுன்பு, 25 மி.லி. கரைசலைப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு எடுத்து, 5–7 மி.லி. 20% KI கரைசலைச் சேர்த்து, 20 மி.லி. 4*N* HCl ஐச் சேர்க்கவும். வெளி வந்த அயோடினை, வழக்கம் போல் மாவுக்கரைசலை நிலைகாட்டியாக முடிவில் சேர்த்து, $Na_2S_2O_3$ உடன் தரம் பார்க்கவும். தரம் பார்த்தலை இரண்டு மூன்று தரம் மீண்டும் மீண்டும் செய்யவும். ஒவ்வொரு முறையும் பிப்பெட்டுக் கொண்டு சரியான அளவை எடுக்கு முன்பு அளவுக் குடுவையை நன்கு குலுக்கவும்.

கணக்கிடல் : முதலில் தயோசல்பேட்டின் குளோரின் தர அளவைக் கணக்கிடவும். எடுத்துக்காட்டாக, $Na_2S_2O_3$–ன் *N*–அளவு 0·02106 ஆனால், இதில் ஒரு மி.லிட்டரில் $\frac{0{\cdot}02106}{1{,}000}$ கி. சமான எடை சோடியம் தயோசல்ஃபேட்டு உள்ளது எனத் தெரிகிறது. அதே அளவுள்ள கி. சமான எடையுள்ள I_2 மற்றும் Cl_2 ஐப் பொறுத்துள்ளது. குளோரினின் கிராம் சமான எடையும்

கிராம் அணு எடையும் சமமாகையால், (35·45 கி.) கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$T_{Na_2S_2O_3/Cl} = \frac{0{\cdot}02106 \times 35{\cdot}46}{1{,}000} = 0{\cdot}0007464 \text{ கி. குளோரின்/மி.லி.}$$

எடுத்துக்கொண்ட மாதிரிப் பொருள் முழுவதையும் (அதாவது 250 மி.லி. தொங்கல் கரைசல்) தரம் பார்க்கத் தேவையான தையோசல்பேட்டு அளவை மி.கி. அளவில் கணக்கிடவும். இந்த $Na_2S_2O_3$–ன் பருமனை அதன் குளோரின் தர அளவைக் கொண்டு பெருக்கி, மாதிரியில் உள்ள குளோரின் அளவைக் கிராமில் கணக்கிடவும். பிறகு சதவீதத்தில் கணக்கிடவும்.

99. காப்பர் சல்ஃபேட்டில் உள்ள தாமிரத்தை அளவிடல் (Determination of Copper in Copper Sulphate)

தாதுக்கள், உலோகக் கலவைகள் ஆகியவற்றைப் பகுப்பாய்வு செய்யப் பெரிதும் பயன்படும். அயோடின் கொண்டு அளவிடும் பருமனறி முறையில் செம்பை அளவிடுவதுதான் மிக முக்கியமான பயன்களில் ஒன்று ஆகும். இவ் வளவீடு கீழ்க்கண்ட வினையைப் பொறுத்திருக்கிறது.

$$2Cu^{++} + 4I^- \longrightarrow \uparrow 2CuI + I_2$$

இச் சமன்பாட்டின்படி ஒவ்வொரு Cu^{++} அயனியும் ஓர் எலக்ட்ரானை I^- அயனிகளிடமிருந்து பெறுகின்றன. இதனால் Cu^+ குப்ரஸ் அயனியாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்பட்டு அரிதிற் கரையும் CuI (அயனிப் பெருக்கம் $\approx 10^{-12}$) ஆக வீழ்படிவடைகிறது. ஆகவே, ஆக்ஸிஜனேற்ற கிராம் சமான எடையளவு செம்பிற்கும் $CuSO_4 . 5H_2O$ விற்கும், முறையே கிராம் அணு எடை (63·54கி.) மற்றும் கிராம் மூலக்கூறு (249·7கி.) ஆகும். Cu^{++}/Cu^+ (+0·17V) மற்றும் $I_2/2I^-$ (+0·54V) என்ற அமைப்புகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தங்களின் மதிப்புகளைப் பார்த்தால், வினை எதிர்ப்புறமாகச் செயல்படுமெனத் தோன்றுகிறது.

முன்னர் விவரித்தபடி, நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களின் மதிப்புகள் காட்டும் வினைகளின் திசை மாறி நடைமுறையில் எதிர்ப்புறமாக வினை செயல்படுவதன் காரணம், CuI-ன் மிகக் குறைந்த கரைதிறனும். ஆகவே, கரைசலில் ஆக்ஸிஜனிறக்க உருவின் அடர்வு (அதாவது Cu^+ அயனிகளின் அடர்வு) மிகவும் குறைந்து, Cu^{++}/Cu^+ என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் $I_2/2I^-$ என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தத்தைவிட உயர்ந்து விடுகிறது.

எதிர்ப்புறம் செயல்படும் இவ் வினை முற்றிலுமாக நடைபெற, பெருமளவு KI ஐச் சேர்க்கவேண்டும். எவ்வளவுக்கெவ்வளவு KI அடர்வு உயர்ந்திருக்கிறதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு Cu^{++} அயனிகளின் அடர்வு குறைந்திருக்கும். Cu^{++}/Cu^{+} என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் உயர்ந்திருக்கும்.

இவ் வினையில் H^{+} அயனிகள் ஈடுபடாவிடினும் கரைசலை அமிலப் பண்புள்ளதாக வைத்துக் கொண்டால்தான் குப்ரிக் உப்புகள் நீராற் பகுபடுவதைத் தடுக்கலாம். நீராற் பகுப்பு ஏற்பட்டால், Cu^{++}/Cu^{+} என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் குறைந்து வினையின் வேகத்தைக் குறைக்கும்.

வழிமுறை: 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையில் கரைத்தால் 0·02 *N* கரைசல் கிடைக்கவேண்டுமாயின் எவ்வளவு $CuSO_4\ 5H_2O$ வேண்டுமோ அவ்வளவு உப்பைப் பகுப்பாய்வுத் தராசில் நிறுத்தெடுக்கவும். உப்பு, கரைந்த உடன் சுமார் 15மி.லி, 2*N* CH_3COOH அமிலத்தைச் சேர்த்துக் கோடுவரை நீரை நிரப்பி நன்கு கலக்கவும்.

ஒரு கூம்புக் குடுவையில் அளவு உருளை வழியாகச் சுமார் 15மி லி. 20% KI கரைசலை எடுத்து, 25 மி.லி. $CuSO_4$ கரைசலைப் பிப்பெட்டுமூலம் அதில் விட்டு, ஒரு கண்ணாடிக் குழாய் கொண்டு குடுவையை மூடி, சுமார் 5 நிமிடங்கள் இருட்டில் வைத்து வினை பூர்த்தியாகும்படி விடவும். இப்பொழுது $Na_2S_2O_3$ உடன் தரம் பார்க்கவும். 5 மி லி. மாவுக் கரைசலை நிலைகாட்டியாக வினை முடிவுறும் நேரத்தில் (அதாவது கரைசல் வைக்கோல் மஞ்சள் நிறத்தைக் கொண்டிருக்கும்பொழுது) சேர்க்கவும். ஒரு சொட்டு $Na_2S_2O_3$ ஐச் சேர்த்தவுடன் நீலநிறம் மாறி மீண்டும் திரும்ப வராமல் இருக்கும்வரை தரம் பார்க்கவும் (வீழ்படிவான CuI முடிவில் தந்த நிறத்தில் படியும்)[1]. தரம் பார்த்தலை இரண்டு மூன்று தடவை மீண்டும்மீண்டும் செய்து, ஒத்த முடிவுகளின் சராசரியைக் காணவும்.

கணக்கிடுதல் : $CuSO_4$ கரைசலின் *N*- அளவைக் கண்ட பிறகு, மாதிரியில் (அதாவது 250மி.லிட்டரில்) உள்ள உப்பின் வழியாக அதிலுள்ள செம்பின் கிராம் சமான எடையளவைக் கணக்கிடவும். காப்பரின் கி. சமான எடையளவு 63·54கி. ஆகையால், காப்பரின் எடையைக் கிராமிலும், மாதிரியில் அதன் சதவீத அளவையும் கணக்கிடலாம். திரும்பப் படிகமாக்கப்

[1] கரைசல் தா எல்லை மீறி உள்ளதா என அறிய, காட்சிப்பதிவு செய்து கொண்டு ஒரு சொட்டு $CuSO_4$ சேர்க்கவும்.

பட்ட உப்பைப் பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்திருந்தால், அறிமுறையில் $CuSO_4 \cdot 5H_2O$-ல் உள்ள Cuஐ கணக்கிட்டு இந்த முடிவுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவும்.

100. சோடியம் ஆர்சனைட்டுக் கரைசலில் உள்ள ஆர்சனிக்கை அளவிடல் (Determination of Arsenic in Sodium Arsenite Solution)

ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை அயோடின் வழி அளவிடலுக்கு எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் ஆர்சனைட்டுக் கரைசலில் உள்ள ஆர்சனிக்கை அளவிடுவதைக் கவனிப்போம். இவ் வளவிடல் கீழ்க்கண்ட வினையைப் பொறுத்திருக்கும்.

$$Na_3\,AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons Na_3AsO_4 + 2HI$$

அல்லது,

$$AsO_3^{---} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+$$

79ஆவது பிரிவில் கூறியபடி, AsO_4^{---}/AsO_3^{---} ($+0{\cdot}57V$) மற்றும் $I_2/2I^-$ ($+0{\cdot}54$ V) என்ற அமைப்புகளின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைப் பார்த்தால், இவ் வினை எதிர்ப்புறமாகச் செயல்படுமெனத் தெரிகிறது. நாம் விரும்பும் திசையில் வினை செல்வதற்கு அதில் உண்டாகும் H^+ அயனிகளை விலக்கிவிட வேண்டும். இங்குக் காரமோ அல்லது Na_2CO_3-யோ பயன்படாது. ஆகையால், வினையை $NaHCO_3$ உபரியாக உள்ள நிலையில் செயல்படவிடவேண்டும். இங்குக் கரைசலின் pH = 8 ஆகும். மேலும் $Na_3\,AsO_3$ கரைசலை AsO_3ஐ NaOH-ல் கரைத்துத்தான் தயார் செய்வது வழக்கம்.

$$As_2O_3 + 6NaOH \longrightarrow 2N_3AsO_3 + 3H_2O$$

ஆகவே, கரைசலில் தனித்த காரம் உள்ளது. அதை முதலில் அமிலத்தைச் சேர்த்து நடுநிலையாக்கவேண்டும்.

அயோடின் கரைசலைத் தயாரித்தலும் அளவறிதலும் : இங்குப் பகுப்பாய்வு செய்ய வேண்டிய கரைசலை அயோடினுடன் தரம் பார்க்கவேண்டும். ஆகவே, 250 மி.லி. சுமாராக 0·02 *N* அயோடின் கரைசலைத் தயாரிக்கவும். கடைச் சரக்கு அயோடினிலிருந்து கரைசல் தயார் செய்திருந்தால், அதனை அளவறிய வேண்டும். அளவறிவதற்குத் தயார் செய்துள்ள அயோடின் கரைசலைக் கண்ணாடித் திருகு மூடியுள்ள பியூரெட்டில் எடுத்துக் கொள்ளவும்.[1] 25 மி.லி. அளவறி $Na_2S_2O_3$ கரைசலைப் பிப்பெட்டுக்

[1] சாதாரண பியூரெட்டையும் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், இது விரும்பத்தக்கதன்று. ஏனெனில், அயோடின் ரப்பருடன் வினைபுரியும். எப்படி இருப்பினும், வேலை முடிந்தவுடன் பியூரெட்டிலுள்ள அயோடினை வெளியிலெடுத்துவிட வேண்டும்.

கொண்டு எடுத்து ஒரு கூம்புக் குடுவையில் விடவும். 1–2 மி.லி. மாவுக் கரைசலைச் சேர்த்து, ஒரு துளி நிலைத்திருக்கும் நீலநிறம் கொடுக்கும்வரை தரம் பார்க்கவும்.

தரம் பார்த்தலை ஓரிரண்டு முறை மீண்டும் செய்து ஒத்த முடிவுகளின் சராசரியை எடுக்கவும். அயோடின் கரைசலின் *N* அளவை, $Na_2S_2O_3$-ன் தெரிந்த *N*–அளவிலிருந்து கணக்கிடவும்.

வழிமுறை: Na_3ASO_3 கரைசலை ஒரு 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையிலிட்டு, சுமார் 70–100 மி.லி. காய்ச்சி வடித்த நீரைக் கொண்டு வளாவி, இரண்டு மூன்று துளி ஃபினால்ப்த்தலீனுடன் வைத்து. 2 *N*, H_2SO_4 கரைசலால் நடுநிலையாக்கவும். இளஞ் சிவப்பு நிறம் மாறும்வரை அமிலத்தைச் சொட்டுச் சொட் டாகச் சேர்க்கவும். இப்பொழுது 4–5 கி. திடநிலை $NaHCO_3$ ஐச் சேர்த்துக் கரைசலை நன்கு கலக்கவும்; சூடுசெய்யக்கூடாது. $NaHCO_3$ உடன் சிறிது Na_2CO_3 இருக்குமானால், கரைசல் மீண்டும் இளஞ்சிவப்பு நிறத்துக்கு மாறும். சிறிது H_2SO_4 சேர்த்து நிறத்தைப் போக்கவும். இப்பொழுது நீரைக் கோடுவரை நிரப்பி நன்கு கலக்கவும்.

பாதுகாப்புக் குமிழ் உள்ள சிறப்புப் பண்புடைய பிப்பெட் டைக் கொண்டு Na_3AsO_3 கரைசலை 25 மி.லி. (Na_3AsO_3- ஒரு நஞ்சு) கூம்புக் குடுவையிலெடுக்கவும். 1–2 மி.லி. மாவுக் கரை சலைச் சேர்க்கவும். ஒரு துளி சேர்த்தவுடன் நீலநிறம் வரும்வரை அயோடின் கரைசலோடு தரம் பார்க்கவும். துல்லியமாகத் தரம் பார்த்தலை மீண்டும் இரண்டு மூன்றுமுறை செய்து, ஒத்த முடிவு களின் சாரசரியைக் கணக்கிடவும்.

குறிப்பு: தரம் பார்க்கும் வரிசையை இங்கு மாற்றி அமைக்க லாம். அதாவது, மேலே குறிப்பிட்ட வகையில் தயாரித்த Na_3AsO_3 கரைசலைப் பியூரெட்டிலும் அயோடினைப் பிப்பெட்டி லும் எடுத்துக் கொள்ளலாம். அப்படியானல் மாவுக் கரைசலை, தரம் பார்த்து முடியும் தருவாயில் வழக்கம்போல் சேர்க்க வேண்டும். ஆய்வுக் கூடத்தில், கண்ணுடி அடைப்பானுள்ள பியூரெட்டும், பாதுகாப்புக் குமிழ் உள்ள சிறப்புப் பண்புடைய பிப்பெட்டும் இல்லாவிடில் இம் முறைதான் சிறந்தது. பாதுகாப் புக்குமிழ் Na_3AsO_3 கரைசலில் உறிஞ்சும்பொழுது வாயில் செல் லாமல் தடுக்கும். அப்படியானல் அயோடின் கரைசலை $Na_2S_2O_3$ உடன் அதே விதமாகத் தரம் பார்த்து அளவறிய வேண்டும்.

கணக்கிடல்: Na_3AsO_3-ன் *N*–அளவையும் அதிலுள்ள ஆர்சனிக் அளவைக் கிராமிலும், வழக்கமான முறையில் கணக்

கிடவும். வினையில் மூன்று இணைதிறன்களைக் கொண்ட ஆர்சனிக் இரண்டு எலக்ட்ரான்களை வெளிவிட்டு இணைதிறன்களைக் கொண்ட ஆர்சனிக் ஐந்தாக ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டிருப்பதை நினைவிலிருத்தி ஆர்சனிக்கின் கி. சமான எடை அளவைக் கணக்கிடவேண்டும்.

$$\text{As-ன் கி. சமான எடை} = \frac{74{\cdot}92}{2} = 37{\cdot}46 \text{ கி.}$$

101. சோடியம் சல்ஃபைட் அளவிடல் (Determination of Sodium Sulphite)

ஆக்ஜனிறக்கிகளை அயோடின் கொண்டு அளவிடுவதற்கு இரண்டாவது எடுத்துக்காட்டாக, கடைச்சரக்கு Na_2SO_3 $7H_2O$ சோடியம் சல்பைட்டில் Na_2SO_3 எவ்வளவு உள்ளது என அளவிடுவோம். இவ்வளவீடு கீழ்க்கண்ட வினையைப் பொறுத்துள்ளது

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$$

இங்கு, Na_2SO_3 கரைசலை நேரடியாக அயோடினுடன் தரம் பார்க்க வேண்டுமெனத் தோன்றும். இதைப் போன்ற மற்ற எடுத்துக்காட்டுகளைப் போல் இங்கும், நேரடியாகத் தரம் பார்த்தால் பிழைபட்ட முடிவுகள் கிடைக்கின்றன. இதற்குக் காரணம், பல ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள் அயோடினுடன் செயல்படும் வினைகள் மிகத் தாமதமாக நிகழ்கின்றன. குறிப்பாக, வினைமுடிவுறும் நிலையில் ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளின் அடர்வு மிகக் குறைந்த நிலையில் வினையின் வேகமும் மிகக் குறைவு. இக் காரணத்தால், ஆக்ஸிஜனிறக்கியுடன் செயல்படவேண்டிய அயோடின் மாவுக்கரைசலுடன் சேர்ந்து நீலநிறம் கொடுத்துவிடுவதால்; அளவீட்டில் கிடைக்கும் முடிவின் மதிப்புக் குறையும். தரம் பார்க்கையில் வாயுமண்டல ஆக்ஸிஜன், ஆக்ஸிஜனிறக்கியை அரைகுறையாக ஆக்ஸிஜனேற்றுவது மற்றொரு காரணம். எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கையில் இச் சிக்கல்கள் கிடையா. ஆக்ஸிஜனிறக்கியுடன் (Na_2SO_3 உடன்) அளவறி அயோடின் கரைசலைத் தேவைக்கு அதிகமாக அளந்து எடுத்துச் சேர்த்துப் பிறகு எஞ்சிய அயோடினைத் தயோசல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்க்கவேண்டும்.

வழிமுறை : 250மி.லி. அளவுக் குடுவையில் கரைத்தால், சுமாராக 0.02 *N* கரைசலைக் கொடுக்கவேண்டி $Na_2SO_3 7H_2O$ ஐத் துல்லியமாக நிறுத்தெடுக்கவும். வினையில் SO_3^{--} அயனிகள் கீழ்க்கண்டபடி ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகின்றன என்பதை நினைவில் வைக்கவேண்டும்.

$$SO_3^{--} + H_2O - 2e = SO_4^{--} + 2H^+$$

மாதிரியை முழுவதுமாக ஒரு 250மி.லி. அளவுக் குடுவைக்கு மாற்றி, நீரைவிட்டுக் கரைத்துக் கோடுவரை நிரப்பவும். பிறகு, நன்கு குலுக்கிச் சமச்சீராக்கவும். 25மி.லி. கரைசலைப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு எடுத்து, அளவறி அயோடின் கரைசலைச் (40–50மி.லி.) சரியாக பியூரெட் கொண்டு அளந்தெடுத்து இதனுடன் சேர்க்கவும். குடுவையைக் கடிகாரக் கண்ணாடிகொண்டு மூடி இருட்டறையில் வைக்கவும். சில நிமிடங்கள் கழித்து, உபரியாகவுள்ள அயோடினைத் தயோசல்ஃபேட்டு கொண்டு தரம் பார்க்கவும். துல்லியமாகத் தரம் பார்த்தலை இரண்டுமுறை செய்யவும். ஒத்த காட்சிப் பதிவுகளின் சராசரியைக் கணக்கிடவும்.

கணக்கிடுதல் : 40மி.லி. 0·01986 *N* அயோடின் கரைசலை 25மி.லி. சல்ஃபைட்டுக் கரைசலுடன் (250 மி.லிட்டரில் கரைத்த மாதிரிப் பொருள்) சேர்த்து எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கையில் 15·8மி.லி. 0.02115*N* $Na_2S_2O_3$ தேவைப்படுவதாகக் கொள்வோம். இங்குத் தரம் பார்க்கையில் கரைசலுக்குப் பொருத்தமான அயோடின் ரைசலின் பருமனை (*V*) முதலில் கணக்கிடுவோம்.

$$V \times 0{\cdot}01986 = 15{\cdot}80 \times 0{\cdot}02115$$

ஆகையால்,

$$V = \frac{15{\cdot}80 \times 0{\cdot}02115}{0{\cdot}01986} = 16{\cdot}83 \text{ மி.லி.}$$

ஆகவே, முதலில் சேர்த்த 40மி.லி. அயோடின் கரைசலில், இவ்வினையில் Na_2SO_3 உடன் பயன்படுத்தப்பட்ட அயோடின் பருமன் $= 40 - 16{\cdot}83 = 23{\cdot}17$ மி.லி. ஆகும். இம் முடிவைக் கொண்டு, Na_2SO_3-ன் *N*-அளவையும், மாதிரியில் உள்ள Na_2SO_3-ன் எடையையும் அதிலுள்ள சல்ஃபைட்டின் சதவீதத்தையும் கணக்கிடவும்.

பற்பல சல்ஃபைடுகள் போன்ற பிற ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளை இம்மாதிரியாகவே அளவிடலாம். H_2S அல்லது பிற சல்ஃபைடுகளை அளவிடுகையில், அயோடினைச் சேர்க்கையில் S^{--} அயனி தனி சல்ஃபர் ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படும். சல்ஃபர் நுண்ணிய தொங்கலாகக் கரைசலில் இருப்பதால், அளவீடு செய்வதை இது பாதிப்பதில்லை.

புரோமேட்டு முறையில் அளவிடல்
(Bromatometry)

102 இம் முறையின் பொது விதிகள் (General Principles of the Method)

BrO_3^- புரோமேட்டு அயனிகொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து அளவிடுதலை புரோமின் கொண்டு அளவிடல் எனச் சொல்வது வழக்கம். இங்குப் புரோமேட்டு, புரோமினாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படுகிறது.

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \longrightarrow Br^- + 3H_2O$$

இச் சமன்பாட்டின்படி விளைப் பொருளாகப் பயன்படுத்தப்பட்ட $KBrO_3$-ன் கி. சமான எடையாவது, அதன் கிராம் மூலக்கூறெடையில் $\frac{1}{6}$ ஆகும். அதாவது,

$$KBrO_3 \text{ -ன் கி. சமான எடை} = \frac{167{\cdot}01}{6} = 27{\cdot}84 \text{ கி.}$$

BrO_3^- அயனியை Br^- அயனிகளாக மாற்றுவதற்கு H^+ அயனிகள் தேவையானதால் அமிலக் கரைசல் தேவைப்படும்.

BrO_3^-/Br^- ($E_0 = +1{\cdot}44$ V) என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நியம மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு உயர்ந்திருப்பதால், அஃது ஒரு வலிவுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்றி எனத் தெரிகிறது.

இருப்பினும் புரோமேட்டு கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றப்படும் வினைகளின் வேகம் அவ்வளவு அதிகமாக இல்லை என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. வினை வேகத்தைக் கூட்டுவதற்கு, கரைசலைச் சூடிட்டும் அல்லது அமிலத்தை அதிகமாகச் சேர்த்தும் வினையைச் செயல்படவிடுவது வழக்கம். தரம் பார்க்கையில் BrO_3^- அயனிகள் Br^- அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படுகின்றன என்று முன்னால் கண்டோம். கரைசலில் புரோமின் அயனியின் அடர்வு சற்று உயர்ந்தவுடன் புரோமின் அயனிகளும் கீழ்க்கண்ட வினைப்படி செயல்படும்.

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

இவ்வகையில் உண்டான புரோமின் கரைசலை மஞ்சள் நிறமாக மாற்றும். இந் நிறம் மிகவும் மங்கலாக இருப்பதால், இதைக் கொண்டு சமான நிலைப் புள்ளியைக் காண முடியாது. இருப்பினும் சில அங்ககச் சாயங்கள் புரோமினுடன் சேர்ந்து நிறமற்ற பொருள்களாக மாறுகின்றன. நடுநிலையாக்கல் வினைகளில் நிலைகாட்டிகளாகச் செயல்படும். மீத்தைல் ஆரஞ்சு

மீத்தைல் ரெட் ஆகியவை புரோமின் கொண்டு தரம் பார்க்கையில் நிலைகாட்டிகளாகச் செயல்படுகின்றன.

இப் பொருள்களை ரெட்-ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிகளாகக் கொள்ளக் கூடாது. ரெட்-ஆக்ஸ் நிலைகாட்டிகளை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினை ஒரு மீள்வினையாதலால், இரண்டு வகையான வெவ்வேறு நிறமுள்ள உருவங்களின் சமநிலை கீழ்க்கண்டபடி செயல்படும்.

$$Ind_{OX} + ne \rightleftarrows Ind_{Red}$$

மாறுக. மீத்தைல் ஆரஞ்சு அல்லது மீத்தைல் ரெட் ஆகியவற்றை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினை ஒரு மீளா வினையாகும். இந் நிலைகாட்டிகளைப் பயன்படுத்தும்பொழுது இம் மீளாத் தன்மையைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். ஏனெனில், வினையின் சமான நிலையை எட்டுவதற்கு முன்பாகவே (குறிப்பாக $KBrO_3$ ஐ வேகமாகச் சேர்த்தால்) நிறம் மாறிவிடும். ஆகவே, தரம் பார்த்து முடியும் பொழுது ஒரு சில துளிகள் நிலைகாட்டியைச் சேர்க்கவும். திரும்பத் திரும்பச் செய்யும் தரம் பார்க்கும் வினைகளில் தேவையான அளவு $KBrO_3$ கரைசலைச் சேர்த்த பிறகுதான் நிலைகாட்டியைச் சேர்க்கவேண்டும்.

மூவிணைதிறன் கொண்ட ஆர்சனிக் மற்றும் ஆன்டிமொனி ஆகியவற்றை அளவிடுவதற்கு, புரோமின் கொண்டு அளவிடும் முறை மிகவும் வசதியானது. நன்கு இணைதிறன் கொண்ட வெள்ளீயம் இருக்கும்பொழுதுகூட, இவ் வளவீடலைச் செய்யலாம். பாப்பிட் உலோகக் கலவைகளைப் பகுப்பாய்வு செய்கையில் ஆன்டிமொனியை அளவிட இம் முறை பயன்படும். சில அங்ககச் சேர்மங்களை அளவிடுவதற்கும் இம் முறை பயன்படும்.

தனித்த புரோமினைக் கொண்டு பல அங்ககப் பொருள்களைப் புரோமினேற்றம் செய்யலாம். எடுத்துக்காட்டாக,

$$C_6H_5OH + 3Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3HBr$$

ஃபீனால் டிரைபுரோமோ ஃபீனால்

$KBrO_3$ உம் KBr உம் கரைசலில் வினைபடும்பொழுது புரோமின் தனிமம் உண்டாகும். ஆகவே, உபரியாக KBr உள்ளபொழுது தரம் பார்த்தலுக்குத் தேவையான $KBrO_3$ பருமனைக் கொண்டு, புரோமினேற்றப்பட்ட அங்ககப் பொருளின் அளவைக் கணக்கிட்டு விடலாம். ஹைட்ராக்ஸிகுயினோலின் கொண்டு வீழ்படிவாக்கப்படும் எதிர் அயனிகளை (35ஆவது பிரிவு) அளவிடு செய்வதற்கு இவ்வகையான வினை பெரிதும் பயன்படும். ஹைட்ராக்ஸி

குனேலின் அணைவு, வீழ்படிவைக் கழுவி, HCl-ல் கரைத்து வெளியான ஹைட்ராக்ஸிகுனேலினை, KBr உடனிருக்கையில் புரோமேட்டுக் கரைசல் கொண்டு தரம் பார்க்கலாம். இம் முறை 104ஆவது பிரிவில் விரிவாக மக்னீயஷித்தை அளவிடுவதற்குக் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

புரோமின் கொண்டு அளவீடு செய்யும்பொழுது பயன்படும் அளவறி கரைசல் 0·1*N* $KBrO_3$ ஆகும். $KBrO_3$ உப்பை மீண்டும் படிகமாக்கிச் சுமார் 150–180° C வரை சூடிட்டுத் துல்லியமாக நிறுத்தெடுத்து இவ் வளவறி கரைசலைத் தயாரிக்கலாம். ஒரு லிட்டர் 0·1*N* கரைசலைத் தயாரிக்க 2·7835கி. உப்புத் தேவை. உப்பை நீரில் மீண்டும் படிகமாக்கிச் சுமாராக இந்த எடையுள்ள உப்பைத் துல்லியமாக நிறுத்து எடுத்து, ஒரு லிட்டர் அளவுக் குடுவையில் இட்டு, நீரைவிட்டுக் கரைத்துக் கோடுவரை நீர்விட்டு நன்முகக் குடுவையில் குலுக்கவும்.[1]

103 பேதி உப்பிலுள்ள ஆன்டிமொனியை அளவிடல் (Determination of Antimony in Tartaremetic)

மூன்று இணைதிறன் கொண்ட ஆண்டிமொனியின் காரத்துவ டார்ட்ரேட்டுத்தான் டார்ட்டார் எமட்டிக் என்ற பேதி உப்பு ஆகும். அதன் உள்ளமைப்புக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டுக்குப் பொருத்தமானதாகும். $K(SbO)\,C_4H_4O_6$. HCl உடனிருக்கையில் இவ் வுப்புக் கரைசலை, $KBrO_3$ உடன் தரம் பார்த்தால் கீழ்க்கண்ட வினை நிகழும்.

$$3K(SbO)\,C_4H_4O_5 + KBrO_3 + 15HCl \rightarrow 3SbCl_5 + 3KHC_4H_4O_6 + KBr + 6H_2O$$

ஒவ்வொரு மூவிணைதிறன் கொண்ட ஆன்டிமொனி அணுவும் இரண்டு எலக்ட்ரான்களை இழந்து, ஐந்து இணைதிறன் கொண்ட ஆன்டிமொனியைக் கொடுப்பதால் ஆன்டிமொனியின் கி. சமான எடையளவாவது;

$$\text{Sb-ன் கி. சமான எடையளவு} = \frac{121\cdot75}{2} = 60\cdot88\text{கி.}$$

1 இக்கரைசலின் N–அளவை, அளவறி $Na_2S_2O_3$-(சுமாராக 0·1 *N* $Na_2S_2O_3$) கொண்டு சோதிக்கலாம். துல்லியமாக அளந்தெடுத்த (20 அல்லது 25 ம.லி.) $KBrO_3$ கரைசலை, 10–15 மி.லி. 2 *N* HCl உம், 5–7 மி.லி. 20% KI கரைசலும் சேர்ந்த கலவையில் இட்டு, திரவத்தைச் சுமார் 5 நிமிடங்கள் தனியாக விட்டு வைத்துப் பிறகு, வெளியான அயோடினை, மாவுக்கரைசலை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தி (அதாவது முடிவு நிலை வரும்பொழுது மாவுக் கரைசலைச் சேர்க்கவும்). $Na_2S_2O_3$ உடன் தரம் பார்க்கவும்.

வழிமுறை : பகுப்பாய்வுத் தராசில் சுமார் 4கி. டார்டார் எமட்டிக் உப்பைத் துல்லியமாக நிறத்தெடுத்து, அதை 250மி.லி. அளவுக் குடுவையில் கரைக்கவும். ஒரு கூம்புக் குடுவையில் 25மி.லி. கரைசலைப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு எடுத்துச் சுமார், 100மி.லி. பருமன் வரும்வரை நீர் கொண்டு வளாவி 15மி.லி அடர் (ஒப்படர்த்தி 1.19) HClஐச் சேர்த்து, 70° செ. வரை சூடேற்றவும். சுமார் இரண்டு அல்லது மூன்று துளி மீத்தைல் ஆரஞ்சு அல்லது மீத்தைல் ரெட்டைச் சேர்த்து, $KBrO_3$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். தரம் பார்ப்பது முடியும் தருவாயில் கரைசலின் நிறம் மங்கலாக இருக்கும்பொழுது, இன்னும் சில துளிகள் நிலை காட்டியைச் சேர்த்து நிறம் திடீரென மாறும்வரை தொடர்ந்து தரம் பார்க்கவும். தொடர்ந்து இரண்டாவது முறையாகத் தரம் பார்க்கும்பொழுது, முதலில் தரம் பார்க்கும்பொழுது கண்ட பருமனில் சுமார் 0.5 - 1 மி.லி. அளவு குறைவாகத் தொடக்கத்திலேயே பியூரெட் வழியாகச் சேர்த்துக் கரைசலைச் சுமார் 70° செ. வெப்பநிலைக்குச் சூடிட்டுப் பிறகு நிலைகாட்டியைச் சேர்க்கவும். நிலைகாட்டி நிறமாற்றமடையும்வரை தரம் பார்க்கவும்.

இரண்டு தடவை தரம் பார்த்த பிறகு கிடைத்த முடிவின் சராசரியை எடுத்துக் கொள்ளவும்.

கணக்கிடல் : அதன் N அளவிலிருந்து, $KBrO_3$ கரைசலின் ஆன்டிமொனி தர அளவைக் கணக்கிடவும். வாய்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$T_{KBrO_3/Sb} = \frac{N_{KBrO_3} \times 60{\cdot}88}{1{,}000}$$

மாதிரியிலுள்ள மொத்த ஆன்டிமொனியின் அளவைக் கணக்கிடவும்.

104. மக்னீஷிய உப்பிலுள்ள மக்னீஷியத்தை அளவிடல் (Determination of Magnesium in a Solution of Magnesium Salt)

மக்னீஷியத்தை பைரோஃபாஸ்ஃபேட்டாக $Mg_2P_2O_7$ அளவிடுவதை 45ஆவது பிரிவில் விவரித்தோம். இப்பொழுது ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் முறையில் மக்னீஷியத்தை அளவிடுவதைப் பார்ப்போம். இம்முறை கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டைப் பொறுத்திருக்கும்[1].

[1] ஹைட்ராக்ஸிகுனோலினுடைய உள்ளமைப்பு 35ஆவது பிரிவில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

$$MgCl_2 + 2H(C_9H_6NO) + 2NH_4OH \longrightarrow \uparrow Mg(C_9H_6NO_4)_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் Mgஹைட்ராக்ஸிகுனோலினேட்டு

வீழ்படிவான ஹைட்ராக்ஸிகுனோலினேட்டை வடிகட்டிக் கழுவி, HCl-ல் கரைக்கவும்.

$$Mg(C_9H_6NO)_2 + 2HCl \longrightarrow 2HC_9H_6NO + MgCl_2$$

வெளியான ஹைட்ராக்ஸிகுனோலினை, KBr உடனிருக்க $KBrO_3$ ஐக் கொண்டு தரம் பார்க்கவும். கீழ்க்கண்ட வினைகள் செயல்படுகின்றன.

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

$$HC_9H_6NO + 2Br_2 = HC_9H_4Br_2NO + 2HBr$$

டைபுரோமோஹைட்ராக்ஸிகுனோலின்

இச் சமன்பாடுகளைக் கொண்டு பார்த்தால் ஒவ்வொரு மக்னீஷிய அணுவும் இரண்டு ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் மூலக்கூறுகளுக்குச் சமானமெனவும், மேலும் ஒவ்வொரு ஹைடராக்ஸி குனோலின் மூலக்கூறும் நான்கு புரோமின் அணுக்களுக்குச் சமானமானதென்றும் தெரியும். ஆகவே, ஒவ்வொரு புரோமின் அணுவும் 8 புரோமின் அணுக்களுக்குச் சமானமெனத் தெரிகிறது. ஆகையால், இவ் வினையில் Mg அணுவின் கி. சமான எடையினளவு,

$$\frac{A_{Mg}}{8} = \frac{24\cdot31}{8} = 3\cdot04 \text{ கி.}$$

ஆகவே, 0 1 N $KBrO_3$ கரைசலில் 1 மி.லிட்டர்: 0·1 மி.கி. சமான எடை அல்லது 0·304 மி.கி. எடைக்குப் பொருத்தமானதாகும்.

இம் முடிவைக் கொண்டு பார்த்தால், $KBrO_3$ கொண்டு தரம் பார்ப்பதை 0·1 மி.லி. அளவுக்குத் திட்பமாகப் பார்த்தாலுங்கூட, Mg அளவில் 0·03 மி.கி. எடையளவு திட்பமுள்ள முடிவை அடைய முடியுமாகையால், அளவறி மதிப்பீடுகளில் இது நல்ல முறையாகும். மேலும், ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் முறை வேகமானது, முன்பு 35ஆவது பிரிவில் குறிப்பிட்டபடி, எதிர் அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வதற்கு ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் ஒரு நல்ல வீழ்படிவாக்கியாகும். ஏனெனில், இங்கு மாசுப் பொருள்கள் சகவீழ்படிவாவதில்லை. இம் முறையில் அனேகமாக, தூய்மையான வீழ்படிவை அடையலாம்.

முதலில் அவற்றின் டார்ட்ரேட் அணைவுகளாக மாற்றப்பட்ட Al^{+++} அயனிகள், Fe^{+++} அயனிகள் ஆகியவை உடனிருக்கையிலும் Mg^{++} அயனிகளை இம் முறை கொண்டு வீழ்படிவு செய்யலாம்.[1] கால்ஸியம் ஹைடராக்ஸிகுனேலினேட்டு சூடான அமோனியக் கரைசலில் அனேகமாக முழுவதும் கரைந்து விடுமாகையால், Ca^{++} அயனிகள் உடனிருக்கையிலும் Mg^{++} அயனிகளை இம் முறையில் அளவிடலாம். ஆயினும், ஒரு சிறு அளவு Ca^{++} அயனிகள் முதலில் வீழ்படிவு செய்கையில் சேர்ந்து விடுமாகையால், இம் முறையில் மீண்டும் வீழ்படிவாக்கல் செய்ய வேண்டும்.

மேற்காட்டிய சமன்பாடுகளின்படி, அமோனிய உடனிருக்கையில் Mg^{++} அயனிகளை ஹைட்ராக்ஸிகுனேலின் வீழ்படிவாக்குவது தெரிகிறது. அதாவது, காரக் கரைசல் தேவைப்படுகிறது ($pH = 9{\cdot}5\text{-}12{\cdot}7$).

மீத்தைல் ஆரஞ்சு அல்லது மீத்தைல் ரெட் நிலைகாட்டிகள் நிறமாற்றமடையும்வரை ஹைட்ராக்ஸிகுனேலினை $KBrO_3$ கொண்டு வழக்கம்போல் தரம் பார்க்கவேண்டும். வழக்கம் போல் உள்ள எச்சரிக்கை நடவடிக்கைகளை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். (102ஆவது பிரிவு) மாருக, குறிப்பிட்ட அளவு உபரியாக $KBrO_3$ ஐ முதலில் சேர்த்துப் (கரைசல் புரோமின் உண்டானதால் மஞ்சள் நிறமாக மாறும் வரை) பிறகு, சிறிதளவு KI கரைசலைச் சேர்த்து மாவுக்கரைசல் உடனிருக்க, வெளியான அயோடினைத் தயோசல்ஃபேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்க்கலாம். இம் முறையில் அவ்வளவு கைத்திறம் தேவையில்லையாதலால் இங்கு விவரிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

வழிமுறை: 0·01 கி. மக்னீஷியத்திற்கு மேற்படாமல் உள்ள 100–150 மி.லி. கரைசலுடன் 1–2 கி. NH_4Cl ஐயும் 5–10 மி.லி. NH_4OH கரைசலையும் சேர்க்கவும். படிகத் தன்மையற்ற $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவானால், மேலும் சிறிது NH_4Cl ஐச் சேர்த்துக் கரைக்கவும். தெளிந்த கரைசலைச் சுமார் 60-70° செ. வரை சூடுசெய்து, ஆல்கஹாலில் கரைத்த ஹைட்ராக்ஸிகுனேலின் கரைசலைக் கொண்டு மக்னீஷியத்தை வீழ்படிவு செய்யவும். வீழ்படிவாக்கியைச் சிறிது உபரியாகச் சேர்க்கவும். வழக்கம்போல் சிறிது சிறிதாகக் கரைசலின் மேல்பாகம், ஹைட்ராக்ஸிகுனேலினேட்டு உண்டாவதால் மஞ்சள் நிறம் வரும்வரை சேர்க்கவும்.

முடிவில், வீழ்படிவுடன் கரைசலை, கொதிநிலை வரும்வரை சூடேற்றவும். பிறகு வீழ்படிவைக் குவளையின் அடியில் படியும்படி

1 அப்படியாயின் NH_4OH சேர்ப்பதற்குப் பதிலாக NaOH சேர்க்கவேண்டும்

வைக்கவும். சூடான கரைசலை வேகமாக வடியும் வடிதாளில் வடிகட்டவும். வடிதாளின் மேலேயே வீழ்படிவைக் கழுவிக் குவளையிலுள்ளதையும் சுடுநீர்விட்டுக் கழுவி உபரியான ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் நீங்கும்படி பார்க்கவும். அதாவது, கழுவு நீர் நிறமற்றதாகும்வரை கழுவவும். கழுவிய ஹைட்ராக்ஸிகுனோலினேட்டு வீழ்படிவை 2*N*HCl-ல் கரைத்து, வீழ்படிவாக்கப் பயன்படுத்தப்பட்ட குவளையில் சிறிது வீழ்படிவு ஒட்டிக்கொண்டிருக்கையில் அத்துடன்கூட இக் கரைசலைப் பிடித்து வைக்கவும். வீழ்படிவு முழுவதும் கரைந்த பிறகு, வடிதாளை 2*N*HCl கொண்டு சுமார் ஐந்தாறு தடவைக் கழுவி, கழுவு நீரையும் அதே குவளையில் பிடித்துப் பிறகு தரம் பார்க்கவும்.

1 கி. KBr ஐக் கரைசலுடன் சேர்க்கவும். KBr கரைந்தவுடன் 2–3 துளிகள் மீத்தைல் ஆரஞ்சைச் சேர்க்கவும். குவளையிலுள்ள கரைசலை நன்கு கலக்கிக்கொண்டே, $KBrO_3$ உடன் தரம் பார்க்கவும். கரைசல் நிறமற்றதான பிறகு, தனித்த புரோமின் உள்ளதைக் காட்டும் வகையில் கரைசலின் நிறம் மஞ்சளாக மாறும் வரை $KBrO_3$ உடன் தரம் பார்க்கவும். பியூரெட்டில் காட்சிப் பதிவு செய்து, 5 மி.லி. 10% KI கரைசலைச் சேர்த்து, இரண்டு மூன்று நிமிடங்கள் பொறுத்துத் தயோசல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்க்கவும். எப்போதும் போல் மாவுக் கரைசலைச் சேர்த்து நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தவும்.

கணக்கிடுதல்: 0·1032 *N* $KBrO_3$ கரைசலில் 27·3 மி.லி சேர்த்ததாகவும், வெளியாகிய அயோடினைத் தரம் பார்க்க 8·18 மி.லி. 0·02117 *N* $Na_2S_2O_3$ தேவைப்பட்டதாகக் கொள்வோம், மக்னீஷியத்தின் அளவைப் பல வழிகளில் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, $KBrO_3$-ன் மி.கி. சமான எடையையும், வினைகளில் பயன்பட்ட $Na_2S_2O_3$-ன் அளவையும் கணக்கிட்டு, மக்னீஷியத்தின் மி.கி. சமான எடையளவை வேறுபாட்டிலிருந்து கண்டுகொள்ளலாம். அது வருமாறு:

KBrO-ன் மி.கி. சமான எடையளவு $= 27{\cdot}30 \times 0{\cdot}1032 = 2{\cdot}8174$

$Na_2S_2O_3$-ன் ,, ,, $= 8{\cdot}18 \times 0{\cdot}02117 = 0{\cdot}1732$

ஒரு மி.கி. சமான அளவு $KBrO_3$ = 1 மி.கி. ச. அளவு $Na_2S_2O_3$ ஆகையால், ஹைட்ராக்ஸிகுனோலினுடன் வினை புரிய, $2{\cdot}8174 - 0{\cdot}1732 = 2{\cdot}6442$ மி.கி. சமான எடை $KBrO_3$ தேவைப்படும். மக்னீஷியத்தின் மி.கி. சமான எடையளவும் இதுவே. ஆகையால், தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட கரைசலிலுள்ள Mg அளவு.

$x = 2{\cdot}6442 \times 3{\cdot}04 = 8{\cdot}038$ மி.கி. $= 0{\cdot}008038$ கி. ஆகும்.

கேள்விகளும், உத்திக்கணக்குகளும்
(பிரிவுகள் 85—104)

பர்மாங்கனேட்டு கொண்டு அமிலக் கரைசலில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து நடுநிலை அல்லது காரக் கரைசலில் செய்வதற்கு எவ்வகையில் வேறுபடும்? இவ் வேறுபாட்டிற்குக் காரணம் என்ன? இவ் விரண்டு முறைகளிலும் $KMnO_4$-ன் கி. சமான எடை என்ன?

2. துல்லியமாக நிறுத்தெடுத்த $KMnO_4$ கொண்டு அளவறி கரைசலைத் தயாரிப்பது கூடாது என்பதற்குக் காரணம் கூறுக. கரைசலைத் தயாரித்த சில நாட்கள் பொறுத்து அளவறிய வேண்டுமென்பது எதனால்?

3. பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவான MnO_2ஐ நீக்கிவிடவேண்டுமென்பதும், கரைசலை வெளிச்சமில்லாத இடத்தில் வைக்கவேண்டுமென்பதும் எதற்காக?

4. $KMnO_4$ஐக் அளவறிய, $H_2C_2O_4$ஐவிட. $Na_2C_2O_4$ உப்பு, முதனிலை அளவறி பொருளாகப் பயன்படுத்த மேலானதாகும் என்பதற்குரிய காரணங்கள் யாவை?

5. பர்மாங்கனேட்டுடன் ஆக்ஸாலிக் அமிலம் அல்லது ஆக்ஸலேட்டைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது முதல் ஒன்றிரண்டு $KMnO_4$ துளிகள் நிறம் மாற, சற்றுத் தாமதமாகவும் பிறகு சேர்க்கும் துளிகள் உடனேயும் நிறமாற்றமடைவதன் காரணத்தை விளக்கவும். முதலில் சேர்த்த துளிகளும் உடனே நிறமற்றதாவதற்கு என்ன செய்யவேண்டும்?

6. ஒரு பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலின் N- அளவு $= 0{\cdot}02200$. அதன் தர அளவுகள் $H_2C_2O_4$. Fe மற்றும் H_2O_2 ஆகியவற்றிற்கு முறையே எவ்வளவு ஆகும்?

விடை: $H_2C_2O_4$, 0·0009904கி/மி.லி.; Fe, 0·001228கி/மி.லி. H_2O_2, 0·0003741கி/மி.லி.

7. 0·1400கி. இரும்புக் கம்பியை H_2SO_4-ல் காற்று இல்லாதபோது கரைத்துக் கிடைத்த $FeSO_4$ கரைசலை 0·1000 N $KMnO_4$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கையில் 24·85 மி.லி. $KMnO_4$ தேவைப்பட்டதெனில், இரும்புக் கம்பியிலுள்ள இரும்பின், சதவீத அளவு எவ்வளவு?

விடை: 99·15%

8. 0·2500கி. இரும்புத் தாதுவை HCl-ல் கரைத்து, 88ஆவது பிரிவில் விவரித்தபடி $KMnO_4$ உடன் தரம் பார்க்கையில் 0·09905

N $KMnO_4$-ல் 28·00மி.லி. தேவைப்படும். தாதுவிலுள்ள இரும்பின் சதவீத அளவு என்ன?

விடை : 62·24%

9. MnO_2-ஐத் தன்னுட்கொண்ட தாதுவில் 0·2000கி. நிறுத்தெடுத்து. H_2SO_4, $H_2C_2O_4$ கலவையில் இடப்பட்டது. மொத்தம் எடுத்துக்கொண்ட $H_2C_2O_4$-ன் பருமன் 25மி.லி. உபரியாகவுள்ள $H_2C_2O_4$ 0·02000 N $KMnO_4$ கரைசலில் 20மி.லி. உடன் தரம் பார்க்கையில் செயல்பட்டது. 25மி.லி. $H_2C_2O_4$≡45 மி.லி. $KMnO_4$ எனக் கொண்டு, தாதுவில் உள்ள மாங்கனீஸின் சதவீதத்தைக் கணக்கிடு.

விடை : 6·87%

10. 2·0000கி. எடையுள்ள ஒரு தாதுவை அமிலத்தில் கரைத்து, அதிலுள்ள குரோமியத்தை, $(NH_4)S_2O_8$ கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து $Cr_2O_7^{--}$ ஆக மாற்றப்பட்டது (வினையின் சமன்பாட்டை எழுதவும்). உபரியாகவுள்ள $(NH_4)_2S_2O_8$ஐ கொதிக்க வைத்துச் சிதையவிட்டுக் கரைசலைக் குளிரவிட்டு, 100மி.லி அளவுக் குடுவையில்விட்டு, கோடுவரை நீரைவிட்டு வளாவி நன்குகக் குலுக்கவும். இக் கரைசலில் 20 மி.லிட்டரோடு 25 மி லி. $FeSO_4$ கரைசலைச் சேர்க்கவும். உபரியான $FeSO_4$ கரைசல் 15மி லி. 0·04500 N $KMnO_4$ உடன் செயல்படுவதைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது கண்டு கொள்ளப்பட்டது. 25மி.லி. $FeSO_4$க்குச் சமமான 35மி லி. $KMnO_4$ ஆனல், தாதுவில் உள்ள குரோமியத்தின் அளவைச் சதவீதத்தில் எழுதவும்.

விடை : 3·9%

11. 40மி லி, 0·1000 N $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசலை, 25மி.லி. $CaCl_2$ கரைசலுடன் சேர்த்து, வீழ்படிவாகிய CaC_2O_4ஐ வடிகட்டி, வடிநீரிலுள்ள உபரியான $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசல் தரம் பார்க்கையில் 15மி லி. 0·02000 N $KMnO_4$ தேவைப்பட்டது. 250மி.லி. கரைசலிலுள்ள மொத்த Ca அயனியின் எடை என்ன?

விடை : 0·7415கி.

12. ஒரு தாதுவைக் கரைத்துக் கிடைத்த ஃபெர்ரஸ் உப்பு 20—30மி.லி. 0·1 N $KMnO_4$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கப்படுகிறது. 70% Fe_2O_3 கொண்ட அந்தத் தாதுவின் எடை எவ்வளவு?

விடை : 0·23—0·34கி. வரை

13. $MnSO_4$ கரைசலிலுள்ள Mnஐ அளவிடுவதற்குப் பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலுடன் நடுநிலை ஊடகத்தில் தரம் பார்க்கப்

பட்டது. (இவ் வினையின் சமன்பாட்டை எழுதவும்). அமிலக் கரைசலில் தரம் பார்க்கையில் பர்மாங்கனேட்டின் N-அளவு 0·02500 எனக் கண்டறியப்பட்டது. தரம் பார்க்கையில் 42மி.லி. $KMnO_4$ தேவைப்பட்டது என்றால், கரைசலிலுள்ள மாங்கனீஸின் அளவு என்ன?

விடை : 0·01730 கி.

14. அதிலுள்ள மாங்கனீஸை அளவிடுவதற்கு, ஓர் எஃகு மாதிரியில் 0 3000கி. எடையளவை அமிலக் கலவையில் கரைத்து, $AgNO_3$ வினை வேகமாற்றியாக உடனிருக்கையில், இக் கரைசலை $(NH_4)_2S_2O_8$ உடன் சூடேற்றப்பட்டது எஃகு கரையும் பொழுது உண்டான $MnSO_4$ இதனால் பர்மாங்கனிக் அமிலமாக $HMnO_4$ ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டது (வினையின் சமன்பாட்டை எழுதவும். பர்மாங்கனிக் அமிலம் 12·8மி லி. Na_3AsO_3 கரைசலுடன் தரம் பார்த்தலில் தேவைப்படுகிறது. ($T_{Na_3AsO_3/Mn} = 0·0001510$கி/மி.லி. எஃகில் உள்ள மாங்கனீஸின் சதவீதமென்ன?

விடை ; ~ 0·64%

15. ஒரு சோடியம் ஆர்சனைட்டுக் கரைசலை அளவறிதலுக்கு, 0.84% மாங்கனீஸ் உள்ள மாதிரி எஃகில் 0·3182 கி. நிறுத்தெடுக்கப் பட்டது. சென்ற கணக்கில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்த மாதிரி இங்கும் செய்து கிடைத்த பர்மாங்கனிக் அமிலம் 22.27 மி லி. ஆர்சனைட் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கையில் செயல்பட்டது. சோடியம் ஆர்சனைட்டின் மாங்கனீஸ் தர அளவைக் கணக்கிடவும்.

விடை : 0·000120 கி/மி.லி.

16. ஃபெர்ரிக் அயர்னை அயவீடு செய்வதற்குப் பயன்படும் பர்மாங்கனேட்டு முறையின் தத்துவமென்ன? $SnCl_2$ ஐ ஆக்ஸிஜனிறக்கியாகப் பயன்படுத்தும்பொழுது, உபரியாக உள்ள $SnCl_2$ஐ நீக்க வேண்டியதன் காரணமென்ன? இதை எப்படி நீக்குவது? ஏராளமான $SnCl_2$ ஐப் பயன்படுத்தக் கூடாது என்பதற்குக் காரணம் என்ன?

17. Fe^{+++} அயனிகளைப் பர்மாங்கனேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில் Cl^- அயனிகளைப் பிணைத்து ஆக்ஸிஜனேற்றல் என்றால் என்ன என்று விளக்கவும், பிணைக்கப்பட்ட வினையை எப்படித் தடுக்க முடியும்?

18. பர்மாங்கனேட்டு முறையில் ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை எப்படி அளவிடலாம்? $KClO_3$ ஐ எப்படி அளவிடுவது என எடுத்துக் காட்டாக விளக்கவும்.

19. Ca^{++} அயனிகளைப் பர்மாங்கனேட்டு முறையில் தரம் பார்த்து அளவிடுகையில், CaC_2O_4 வீழ்படிவைப் பல தடவைகளில் மிகவும் சுத்தமாகக் கழுவ வேண்டியதன் காரணம் என்ன?

20. ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில் டைக்ரோமேட்டு, பர்மாங்கனேட்டு ஆகியவை ஆக்ஸிஜனேற்றியாகப் பயன்படுக்கையில் உண்டாகும் நன்மை தீமைகள் யாவை?

21. டைக்ரோமேட்டு முறையில் அயர்ன் எவ்வாறு அளவிடப் படுகிறது? இம்முறையில் பயன்படும் நிலைகாட்டி எது? இங்குத் தரம் பார்த்தலுக்கு முன்பாகக் கலவை அமிலங்களைச் சேர்ப்பது எதற்காக?

22. Fe_2O_3 ஐத் தன்னிடத்தே கொண்ட அயர்ன் தாதுவை HCl-ல் கரைத்து, நாகம் கொண்டு ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து கிடைத்த $FeCl_2$ கரைசலைத் தரம் பார்க்கத் தேவைப்படும் 0·02 *N* டைக்ரோமேட்டுக் கரைசலின் பருமனை மி.லிட்டரில் காட்டும் எண்ணும், தாதுவிலுள்ள Fe_2O_3 அளவைச் சதவீதத்தில் காட்டும் எண்ணும் சமமாக இருந்தால், முதலில் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டிய தாதுவின் எடையைக் கணக்கிடு.

விடை : 0·1597 கி.

23. ஆக்ஸிஜனிறக்கம செய்யத் திரவநிலை கலவைகளைப் பயன்படுத்துவதன் நன்மைகள் யாவை?

24. வெளிப்புற நிலைகாட்டிகள் என்றால் என்ன? Fe^{++} அயனியை வெளிப்புற நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தி டைக்ரோமேட்டுடன் எப்படித் தரம் பார்ப்பது?

25. அயோடின் கொண்டு அளவிடும் முறையின் தத்துவம் என்ன? ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க மின்னழுத்தப்பட்டியலில் $I_2\ 2I^-$ என்ற அமைப்பின் இடத்தைப்பற்றி விவரிக்கவும். பகுபாய்வில் இவ்வமைப்பின் பயன் என்ன?

26. அயோடின்முறை கொண்டு கீழ்வருவனவற்றை எவ்வாறு அளவிடலாம்? (a) ஆக்ஸிஜனேற்றி (b) ஆக்ஸிஜனிறக்கி (c) அமிலங்கள். எடுத்துக்காட்டுகள் கொடுத்து விளக்கவும்.

27. டைக்ரோமேட்டு மற்றும் பர்மாங்கனேட்டு முறைகளில், அமைப்புகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற உருவங்கள் மட்டும் பயன்படுகின்றன. ஆனால், ஆக்ஸிஜனிறக்க உருவங்கள் பயன்படுத்தப் படுவதில்லை என்பதற்குக் காரணங்களை விளக்குக. இதற்கு மாறாக, அயோடின் கொண்டு அளவிடும் முறைகளில் இரண்டு வகையான உருவங்களும் பயன்படுவதற்குக் காரணம் யாது?

28. அயோடின் கொண்டு அளவிடும் முறைகளில் நாம் கடைபிடிக்க வேண்டிய விதிகள் யாவை?

29. NaOH உம், Na_2CO_3 உம் அயோடினுடன் எவ்வாறு செயல்படுகின்றன? இவ்வினைகளுக்குச் சமன்பாடுகளை எழுதவும்.

30. ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகளில் மீள்தன்மையை எவ்வாறு தடை செய்யமுடியும்? ஆர்சனிக்கை அயடின் கொண்டு அளவிடும் முறையில் இதற்கு ஆதாரம் காட்டி விளக்கவும்.

31. தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலில் 1% அளவு CO_2 ஆல் சிதைவுற்று $NaHCO_3$ ஆக மாறினால், அதன் N-அளவில் உண்டாகும் மாற்றம் எவ்வளவு?

விடை : 1% உயரும்.

32. தயோசல்ஃபேட்டை வேதிச் சுத்தமான அயோடின் கொண்டு அளவறியும் பொழுது அயோடினுடன், அமிலம் கலந்து தயோஃசல்பேட்டைக் கொண்டு தரம் பார்க்கலாமா?

33. காப்பரை அயோடின் கொண்டு அளவிடும்பொழுது வேதிவினையின் திசையை விளக்கவும்.

34. ஆக்ஸிஜனேற்றிகளை அயோடின் கொண்டு அளவிடும் பொழுது ஏராளமான KIஐச் சேர்ப்பது எதனால்?

35. சோடியம் தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலை அளவறிவதற்கு 0·1125 கி. வேதிச் சுத்தமான காப்பரை நிறுத்தெடுத்துக் கரைத்து, காப்பரை அயோடின் கொண்டு அளவிடுவது போன்று, ஏராளமான KIஐச் சேர்க்கவும் வெளியான அயோடினைத் தயோசல்ஃபேட்டு கொண்டு தரம் பார்க்கவும். 18·99 மி.லி. தேவைப்பட்டது. (a) கரைசலின் தர அளவைக் கணக்கிடவும். (b) காப்பருக்குஅதன் தர அளவு, (c) அயோடினுக்கு அதன் தரஅளவு ஆகியவற்றைக் கணக்கிடவும்.

விடை : (a) 0·01473 கி./மி.லி. (b) 0·005923 கி/மி.லி (c) 0·01182 கி/மி.லி.

36. சுமாராக $0{\cdot}1N$ அளவுள்ள $Na_2S_2O_3$ கரைசலை அளவறிய எவ்வளவு கிராம் $_2KCr_2O_7$ எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும்? 200 மி.லி. அளவுக் குடுவையும் 10மி.லி. பிப்பெட்டும் பயன்படுத்தலாம். வெளியேறிய அயோடினைத் தரம் பார்க்க சுமார் 25மி.லி. தயோசல்ஃபேட்டைப் பயன்படுத்தத் திட்டமிடப்பட்டிருக்கிறது.

விடை : உத்தேசமாக 2·5 கி.

37. 25·00 மி.லி. குளோரின் கரைசல் KI கரைசலிலிருந்து வெளியேற்றிய அயோடின் 20·10 மி.லி. 0·1100N தயோசல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்க்கப்பட்டது. ஒரு லிட்டர் குளோரின் கரைசலிலுள்ள குளோரினின் எடை என்ன?

விடை : 3·135 கி.

38. MnO_2 ஐ உள்ளடக்கிய ஒரு தாதுவில் 0.2000 கி. அளவை உபரியாக HCl-ல் சேர்க்கப்பட்டது. இங்கு வெளியேறிய குளோரினைக் கொதிக்க வைத்து வெளியாக்கி, KI கரைசலில் உறிஞ்சப்பட்டது. வெளியேறிய அயோடினைத் தயோசல்பேட்டு கொண்டு தரம் பார்க்கையில் 0·05200 N கரைசலில் 42·50 மி லி. தேவைப்பட்டது. தாதுவில் MnO_2 விட சதவீதத்தைக் கணக்கிடவும்.

விடை : 48·03%

39. காரீயத்தை அளவிடுவதற்கு, ஒரு தாதுவில் 5·0000 கி. நிறுத்தெடுக்கப்பட்டது. தாதுவை அமிலத்தில் கரைத்து Pb^{++} அயனிகளை $PbCrO_4$ ஆக வீழ்படிவு செய்து, வடிகட்டிக் கழுவி, HCl + KI சேர்த்த கலவையில் இவ் வீழ்படிவைக் கரைக்கவும் (வினையின் சமன் பாட்டை எழுதவும்). இவ்வினையில் வெளியான அயோடின் 0·05000 N $Na_2S_2O_3$ கரைசலில் 42·00 மி.லி. உடன் தரம் பார்க்கப்பட்டது. தாதுவில் உள்ள காரீயத்தின் சதவீதத்தை அளவிடு.

விடை : 2 90%

40. SO_4^{--} அயனிகளை அயடின் முறையில் அளவிடும்பொழுது SO_4^{--} அயனிகளை முதலில் CrO_4^{--} அயனிகளால் இடப்பெயர்ச்சி செய்து பிறகு, CrO_4^{--} அயனிகளை அயோடின் கொண்டு அளவிடுவது வழக்கம் SO_4^{--} அயனிகளுக்குச் சமானமான CrO_4^{--} அயனிகள் KI-ல் இருந்து வெளிப்படுத்திய அயோடின் 0·01980 N தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசலில் 30·4 மி.லி. உடன் தரம் பார்க்கப்பட்டது. ஆனால் கொடுத்திருக்கும் கரைசலில் உள்ள Na_2SO_4-ன் எடை என்ன?

விடை : 0·02851 கி.

41. 2 கி. எஃகை மின்னுலையில் ஆக்ஸிஜனுடன் எரித்துக் கிடைத்த SO_2 ஐ, நீரில் கரைத்துக் கிடைத்த கரைசலை 3·33 மி.லி. 0·01125 N அயோடின் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கப்பட்டது. எஃகில் உள்ள சல்ஃபரின் சதவீதத்தைக் கணக்கிடவும்.

விடை : 0·03%

42. ஒரு கரைசலிலுள்ள H_2S ஐ அளவிட, 25 மி.லி. H_2S கரைசலுடன் 50 மி.லி. 0·01960 N அயடின் கரைசல் சேர்க்கப்பட்டது. எஞ்சிய அயோடினை 11·00 மி.லி. 0·02040 N தயோசல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்க்கப்பட்டது. கரைசலிலுள்ள அயோடினை கி./லிட்டர் அளவில் கணக்கிடவும்.

விடை : 0·5150 கி/லிட்டர்

43. அதிலுள்ள சல்ஃபரை அளவிடுவதற்கு 7 கி எடையுள்ள ஒரு மாதிரி எஃகை HCl-ல் கரைத்து வெளிவந்த H_2S ஐ, காட்மியம் மற்றும் நாக அசிட்டேட்டுகள் கரைந்த கரைசலில் உறிஞ்சப்பட்டது. வீழ்படிவுகள் (Cds + Zns) மற்றும் கரைசல் ஆகியவற்றை HCl உடனிருக்கையில் அயோடின் கரைசலுடன் சேர்த்து. எஞ்சிய அயோடினை 15·27 மி.லி. தயோசல்பேட்டுக் கரைசல் கொண்டு தரம் பார்க்கப்பட்டது. 1 மி.லி. அயோடினுக்கு 0·0004950 கி. சல்ஃபர் சமானமானதென்றும், தரம் பார்க்கையில் 10 மி.லி. அயோடின் கரைசலுக்கு 10·20 மி லி. தேவைப்படுகிறது என்றும் கொண்டு, மாதிரி எஃகில் உள்ள சல்ஃபரின் அளவைச் சதவீதத்தில் கணக்கிடவும்.

விடை : 0·0363%

44. 25மி.லி. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசல் KIO_3 + KI கலவையிலிருந்து வெளியேற்றிய அயோடின் 24·00 மி.லி. 0·02100 N தயோசல்ஃபேட்டுடன் தரம் பார்த்ததென்றால், 250மி.லி. பருமன் HCl-ல் உள்ள ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் எடை என்ன?

விடை : 0·1833கி.

45. பருமனறி பகுப்பாய்வில் புரோமின் கொண்டு அளவிடலின் தத்துவமென்ன? இம் முறையில் பயன்படுத்தப்படும் நிலைகாட்டிகள் செயல்படும் தன்மையின் தத்துவமென்ன? இவற்றை ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க நிலைகாட்டிகள் என ஏன் கொள்ளக் கூடாது?

46. ஓர் ஆர்சனேட்டுக் கரைசல் 18·40மி.லி. 0·1050 N $KBrO_3$ கரைசலுடன் தரம் பார்த்ததெனில் அதிலுள்ள ஆர்சனிக்கின் எடை என்ன?

விடை : 0·07238கி.

47. 0·1100 N $KBrO_3$ கரைசலுக்கு (a) As_2O_3 (b) Sb ஆகியவற்றிற்குரிய தர அளவுகள் எவை?

விடை : (a) 0·005441 (b) 0·006697கி மி. லிட்டர்.

48. 1கி. பாப்பிட் உலோகக் கலவை சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைக்கப்பட்டது. கரைசலிலுள்ள Sb^{+++}ஐ: 21·40மி.லி. 0·1100 *N* பொட்டாசியம் புரோமேட்டு கொண்டு தரம் பார்க்கப்பட்ட. அதே கரைசலிலுள்ள டின்னை உலோக லெட்டைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்பட்டது. டின்னைத் தரம் பார்க்கையில் 17 10மி லி. அயோடின் கரைசல் தேவைப்பட்டது, உலோகக் கலவையில் உள்ள (a) ஆன்டிமொனி (b) டின் ஆகியவற்றின் சதவீதத்தைக் கண்டுபிடிக்கவும் ($T_{I/Sn}$ = 0·00600கி./மி.லி.)

விடை : (a) 14·33% (b) 10·26%.

49. புரோமேட், முறை கொண்டு மக்னீஷியத்தை எவ்வாறு கணக்கிடுவது?

50. அலுமினியத்தை ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின் கொண்டு வீழ்படிவு செய்து, வீழ்படிவை HCl-ல் கரைத்து, கரைசலை புரோமேட்டு கொண்டு தரம் பார்த்து அலுமினியத்தின் கி. சமான எடையை அளவிட்டால், அலுமினியத்தின் கி. சமான எடையின் அளவு என்ன?

விடை : 2·25கி.

8. வீழ்படிவாக்கல் மற்றும் அணைவு உண்டாக்கல் முறைகள்

(Methods of Precipitation and Complex Formation)

105. பொது விதிகள் (General Principles)

வினைகளைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்த்துத் தொடர்ந்து வீழ்படிவாகும் அரிதிற்கரையும் சேர்மங்கள் உண்டாவதுதான், வீழ்படிவு முறையின் தத்துவமாகும். இவ்வகையான வினைகள் பல தெரிந்திருப்பினும் பருமனறி பகுப்பாய்வுக்கு ஒரு சில வினைகள்தான் பயன்படமுடியும். அவை கீழ்க்கண்ட பல நிபந்தனைகளுக்குக் கட்டுப்படவேண்டும்.

(a) வீழ்படிவு அனேகமாகக் கொஞ்சமும் கரையாப் பொருளாக இருத்தல் வேண்டும்.

(b) வீழ்படிவாக்கல் வேகமாகச் செய்யப்படல் வேண்டும் (அதாவது அதி தெவிட்டிய கரைசலினால் எந்த விளைவும் உண்டாகக்கூடாது).

(c) பரப்புக் கவர்ச்சி விளைவுகள், தரம் பார்த்த முடிவுகளை உருச் சிதைவு செய்யக்கூடாது.

(d) தரம் பார்க்கையில் சமான நிலையைக் காணமுடிய வேண்டும்.

பருமனறி பகுப்பாய்வுக்குப் பயன்படும் வினைகளின் அளவெல்லையை இந் நிபந்தனைகள் மிகவும் குறுக்கிவிடுகின்றன. மிக முக்கியமான வினைகள், அரிதிற்கரையும் சில்வர் உப்புகள் உண்டாவதாகும். இதற்குரிய சமன்பாடாவது,

$$Ag^+ + X^- \rightarrow AgX \downarrow$$

இங்கு X^- என்பது, Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, என்பன.

இம் முறைகள் தனிப்பண்பு வாய்ந்தவையாகும். அவற்றிற்குப் பெயர் சில்வர் நைட்ரேட்டு கொண்டு அளவறி முறையாகும். ஹேலஜன்களை, $HgCl_2$ ஆகவும் HgI_2 ஆகவும் அரிதிற்கரையும் உப்புகளாக வீழ்படிவு செய்து அளவிடலாம் (மெர்க்குரி கொண்டு அளவறிதல்). வேறு சில வீழ்படிவாக்கும் வினைகளையும் சில வேளைகளில் பயன்படுத்துவதுண்டு. எடுத்துக்காட்டாக, Zn^{++} அயனிகளை $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ அணைவுச் சேர்மங்களாகவும், அல்லது PO_4^{---} ஐ, இரட்டை அமோனியம் யுரனைல் ஃபாஸ்ஃபேட்டாகவும், $(UO_2)NH_4PO_4$ வீழ்படிவாக்கலாம்.

அணைவு உருவாகும் வினைகளைப் பொறுத்த பருமனறி அளவீடுகளைக் கீழ்க்கண்ட தரம் பார்க்கையில் வீழ்படிவாகும் வினைகள்,

$$2CN^- + Ag^+ \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-$$
$$Hg^{++} + 4I^- \longrightarrow [HgI_4]^{--}$$

அல்லது, எளிதில் மின்பகா உப்புகளான $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(CNS)_2$. போன்றவற்றைக் கொடுக்கும் வினைகள் சார்ந்திருக்கின்றன.

AgCl, AgBr போன்ற குளோரைடு, புரோமைடுகளை வீழ்படிவாக்குவதோடுகூட, கீழ்க்கண்ட வினைகளில் காட்டியுள்ளபடி மெர்க்குரி கொண்டு அளவறி முறைகளாலும் அளவிடலாம்.

$$2NaCl + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow HgCl_2 + 2NaNO_3$$
$$2KBr + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow HgBr_2 + 2KNO_3$$

அதே எதிர் அயனியும் லிகாண்டும், உள்ளமைப்பு மாறுபடும் பல அணைவுகளைக் கொடுப்பது, பருமனறி பகுப்பாய்வில் அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாகும் பல வினைகளைப் பயன்படுத்த முடியாதபடி குறுக்கிடும் தடங்கல் ஆகும். ஆதாவது, உலோகமும் லிகாண்டும் வெவ்வேறு விகிதத்தில் சேர்வன. இக் காரணத்தால், வினைகள் சிக்கலாகிவிடும். அவை ஒரே வேதிச் சமன்பாட்டு விதிகளுக்கு உட்படா.

சமீப காலத்தில், புதியவகை அங்கக வினைப்பொருள்கள் பரவலாகப் பயன்படுகின்றன. அவற்றிற்குப் பொதுப் பெயர் 'காம்பிளெக்ஸோன்கள்'. அவற்றில் மிக முக்கியமானது டிரைலான்–B என்பதாகும் (எத்திலீன் டை அமீன் டெட்ரா அசெட்டிக் அமிலத்தின் டைசோடிய உப்பின் வியாபாரப் பெயர் ஆகும்). ஏராளமான வெவ்வேறு எதிர் அயனிகளுடன் அணைவு

களைக் கொடுக்கும் இவ் வினைப்பொருள், மேற்குறிப்பிட்ட நிலைமைக்குட்படாததாகும். இஃது அணைவு கொடுக்கும் எதிர் அயனிகளாவன: காரமண் உலோக எதிர் அயனிகள், (Cu^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}) போன்ற இரும்பு அல்லாத உலோக அயனிகள், அருமண் உலோக அயனிகள், அயர்ன், ஸிர்க்கோனியம் முதலியன. குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் வெவ்வேறு எதிர் அயனிகள் (மின்னூற்றல் வேறு பட்டவையுங்கூட), அணைவு மூலக் கூறுகள், அல்லது டிரைலான்–B உடன் சேர்ந்து, உலோகமும் லிகாண்டு 1 : 1 என்ற மூலக்கூறு விகிதத்தில் கூடி அயனிகளை உண்டாக்குகின்றன. ஆகவே, உலோகமும் அணைவு உண்டாக்கியும் வேதிச் சமன்பாடல்லாத விகிதத்தில் சேர்ந்து படிப்படியான வினைகள் செயல்படுவது இங்குத் தவிர்க்கப்பட்டது. சமீபத்தில், நியம டிரைலான்–B கரைசலுடன், பற்பல எதிர் அயனி உப்புகளின் கரைசல்களைத் தரம் பார்த்து அளவிடுவதற்கு, வெவ்வேறு முறைகள் உருவாக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இம் முறையின் மிக முக்கியமான பயன்களில் ஒன்று, நீரின் மொத்த மென் தன்மையை அளவிடல் ஆகும். இது 116ஆவது பிரிவில் விவரிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

106. வீழ்படிவாகும் முறையில், தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகள் (Titration Curves in the Precipitation Method)

வீழ்படிவாக்கல் முறையில் தரம் பார்க்கும் வரைகோடுகள் மிகவும் முக்கியமானவை. 100 மி.லி. 0·1 *N* NaCl கரைசலை 100 மி.லி. 0·1*N* $AgNO_3$ உடன் தரம் பார்ப்பதாகக் கொள்வோம். கணக்கிடுதலை எளிமையாக்க, AgCl-ன் அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்பைத் திருத்தி (1×10^{-10}), கரைசலின் பருமனில் உண்டாகும் மாற்றத்தை நிராகரித்து விடுவோம். தொடக்கத்தில் கரைசலில் Cl^- அயனியின் அடர்வு (அதாவது, $AgNO_3$ சேர்ப்பதற்கு முன்னால்), மொத்த NaCl அடர்வுக்குச் சமம் ($10^{-1}M$) ஆகும். Cl^- அயனியின் எதிர் மடக்கையின் மதிப்பை pCl எனக் கொண்டால்,

$$pCl = -\log [Cl^-] = -\log 10^{-1} = 1.$$

90 மி.லி. $AgNO_3$ கரைசலை NaCl உடன் சேர்த்த பிறகு, மொத்தத்தில் 90% Cl^- அயனிகள் AgCl ஆக வீழ்படிவடைகின்றன. ஆகையால், அவற்றின் அடர்வு பத்தில் ஒரு பங்காகக் குறையும். அதாவது, அதன் மதிப்பு 1×10^{-2} கி. அயனி/லிட்டர் என்று மாறும். ஆகவே, pCl மதிப்பு 2 ஆகும்.[1]

[1] கரைசலின் பருமன் மாறுவதைக் கணக்கிலெடுக்கவில்லை எனில், அடர்வின் அளவு வருமாறு

$$\frac{10}{190}\times 10^{-1} = 5{\cdot}3 \times 10^{-2} \text{ கி. அயனி/லிட்டர், மற்றும் } pCl = 2{\cdot}28$$

இந் நிலையில் கரைசலின் $[Ag^+]$ அடர்வு வருமாறு:

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = 10^{-10};$$

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{Cl^-} = \frac{10^{-16}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்}$$

ஆகவே,

$$PAg = -\log[Ag] = -\log 10^{-8} = 8$$

இதே விதமாக, 99 மி.லி. $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்த்தவுடன் கிடைக்கும் புள்ளி (அதாவது 99% NaCl தரம் பார்த்த பிறகு),

$$[Cl^-] = 10^{-3}\ ;\ pCl = 3$$
$$[Ag^+] = 10^{-7}\ ;\ pAg = 7$$

99·9 மி.லி. $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்த்த பிறகு,

$$[Cl^-] = 10^{-4}\ ;\ pCl = 4$$
$$[Ag^+] = 10^{-6}\ ;\ pAg = 6$$

கடைசியாக, சமானமான அளவு அதாவது, 100 மி.லி. $AgNO_3$ கரைசலை 100.மி.லி. 0·1N NaCl உடன் சேர்த்த பிறகு, AgCl தெவிட்டிய கரைசலில் Ag^+ அயனியின் அடர்வும் Cl^- அயனியினடர்வும் சமமாகின்றன. ஆகவே, சமான நிலையில்,

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ கி. அயனி/லிட்டர்}$$
$$pCl = pAg = 5$$

100·1 மி.லி. $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்த்த பிறகு (அதாவது 0·1% உபரியாக), கரைசலிலுள்ள Ag^+ அயனிகளின் அளவு 0·1 மி.லி. $AgNO_3$ கரைசலிலுள்ள Ag^+ அயனிகளின் அளவாகும். இக் காரணத்தால் கரைசலிலுள்ள Ag^+ அயனிகளின் அடர்வு, 0·1 மி·லி. NaCl கரைசலில் உபரியாகவுள்ளபோது கிடைக்கும் Cl^- அயனியினடர்வும் சமம் ஆகும். அதாவது, 10^{-4} கி. அயனி/லிட்டர் ஆகும். இக் காரணத்தால், இந் நிலையில்,

$$[Ag^+] = 10^{-4}\ ;\ bAg = 4$$
$$[Cl^-] = 10^{-6}\ ;\ pCl = 6$$

101 மி.லி $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்த்த பிறகு,

$$[Ag^+] = 10^{-3}\ ;\ pAg = 3$$
$$[Cl^-] = 10^{-7}\ ;\ pCl = 7$$

என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

XIX ஆவது அட்டவணையில் pAg மற்றும் pCl ஆகியவற்றின் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இம்

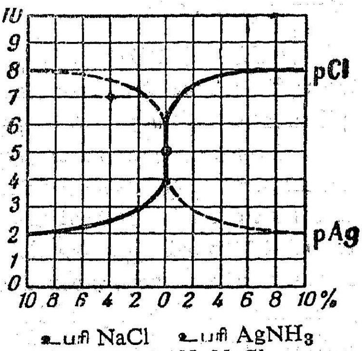
மதிப்புகளைக் கொண்டு படம் 59-ல் வரைகோடு வரையப் பட்டிருக்கிறது. இக் கோட்டில், தொடர்ந்து செல்லும் கோடு pCl–ன் மாறுதலையும் புள்ளிக்கோடு pAg-ன் மாறுதலையும் தரம் பார்க்கையில் காட்டுகின்றன,

அட்டவணை 18.

100 மி.லி. 0·1 NaCl கரைசலுடன் 0·1 N $AgNO_3$ கரைசலைத் தரம் பார்க்கையில் pCl மற்றும் pAg ஆகியவற்றில் உண்டாகும் மாற்றங்கள்

$AgNO_3$ கரைசல் சேர்த்தது மி.லி.	$[Cl^-]$	$[Ag^+]$	pCl	pAg
0	10^{-1}	—	1	—
90	10^{-2}	10^{-8}	2	8
99	10^{-3}	10^{-7}	3	7
99·9	10^{-4}	10^{-6}	4	6
100	10^{-5}	10^{-5}	5	5
சமான நிலை				
100·1	10^{-6}	10^{-4}	6	4
101·0	10^{-7}	10^{-3}	7	3
110·0	10^{-8}	10^{-2}	8	2
200·0	10^{-9}	10^{-1}	9	1

59 ஆவது படத்தைப் பார்க்கையில், மற்ற பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் கிடைக்கும் வரைகோடுகளின் போக்கைப் போலவே, இவ் வரைகோட்டின் போக்கும் அமைந்திருக்கிறது. சமானநிலையில் (pCl = pAg = 5) திடீர்த் திருப்பங்கள் pCl (4.ல் இருந்து 6 வரை) மற்றும் pAg (ஆறில் இருந்து 4 வரை) உண்டாகின்றன.



படம்–59· 0·1N NaCl கரைசலுடன் 0 1N $AgNO_3$ கரைசலைத் தரம் பார்க்கும் வரைகோடு (அல்லது எதிர்மாறாக)

திருப்பங்களின் அளவு கரைசலின் அடர்வைப் பொறுத்திருப்பது நன்கு தெரிகிறது. ஆகவே, அடர்வு 0·1 ஆக இல்லாமல் N ஆக இருந்தால், திருப்பம் pCl =3-ல் தொடங்கி pCl =7-ல் முடியும். அதாவது, அதன் நீளம் pCl அலகில் இரண்டாக இல்லாமல் நான்காக இருக்கும். மாறாக,

$AgNO_3$ உம் NaCl உம் அடர்வுகள் குறைந்தால், தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டின் திருப்பத்தின் அளவு மிகக் குறைந்து, சில வேளை களில் முற்றிலும் மறைந்துவிடும்.

தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டிலுள்ள திருப்பம் வினையில் செயல்படும் கரைசல்களின் அடர்வுகளைப் பொறுத்திருப்ப தோடல்லாமல், வீழ்படிவின் அயனிப் பெருக்கத்தையும் பொறுத் திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, 0·1 *N* KI கரைசலை, 0·1 *N* $AgNO_3$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கையில், AgI வீழ்படிவின் அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்பு 1×10^{-16} ஆகும். இது AgCl–ன் அயனிப் பெருக்கத்தில் பத்து லட்சத்தில் ஒரு பங்கு ஆகும். ஆகவே, சமான நிலை இங்கு, $[I^-] = [Ag^+] = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8}$ கி.அயனி/லிட்டர். அதாவது, $pI = pAg = 8$ என்ற நிலையில் உள்ளது. pI–ன் மதிப்பு 4ஆக இருக்கும்பொழுது மாறத் தொடங்கி, மதிப்பு[1] 12ஆக இருக்கையில் முடியும், அதாவது, 8pI அலகுகளை உள்ளடக்குகிறது. ஆகவே, தரம் பார்த்தலில் உண்டாகும் சேர்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு குறைவாகவுள்ளதோ அவ்வளவுக் கவ்வளவு தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டின் திருப்பம் அகலமாக அமையும். எதிராக, வீழ்படிவின் அயனிப் பெருக்கம் பெரிதானால், திருப்பத்தின் அகலம் மிகவும் குறையும். முழுவதும் மறைந்து விடினும் ஆச்சரியப்பட வேண்டியதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, 0·1 *N* Na_2SO_4 கரைசலுடன் 0·1 *N* $Pb(NO_3)_2$ கரைசலைக் கொண்டு தரம் பார்க்கும்பொழுது, $SP_{PbSO_4} = 1 \times 10^{-8}$ ஆகும். pPb–ன் மதிப்பில் மாற்றம் 0·4 அலகுதான். $CaSO_4$ ஐ வீழ்படி வாக்கும்பொழுது ($SP = 6 \times 10^{-5}$) வரைகோட்டில் திருப்பமே கிடையாது.

$PbSO_4$, $CaSO_4$ போன்ற வீழ்படிவுகள் உண்டாகும்பொழுது வரைகோட்டைக் கணக்கிடுவது சற்றுச் சிக்கலானதாகும். ஏனெனில், இங்கு, வீழ்படிவிலிருந்து கரைசலுக்குச் செல்லும் அயனிகளின் அளவைப் புறக்கணிக்க முடியாது. எடுத்துக் காட்டாக, ஒரு காரீய உப்புக் கரைசலைத் தரம் பார்க்கையில் வரைகோட்டில் திரும்பம் தொடங்குமிடத்தில் pPb–ன் மதிப்பைக் கணக்கிடுவோம். இந் நிலையில் Pb^{++} அயனியின் அடர்வு, (a) தரம் பார்க்கையில் மாற்றமடையாத அளவாகிய 10^{-4} கி/அயனி /லிட்டர் (b) $PbSO_4$ வீழ்படிவிலிருந்து 10^{-4} கி.அயனி/லிட்டர் ஆகிய இரு அடர்வுகளின் கூட்டுத்தொகையாகும். இவ்வீழ்படிவு

[1] 0·1 மி.லி. $AgNO_3$ உபரியாக உள்ளபொழுது, $[Ag+] = 10^{-4}$ மற்றும் $[I^-] = \frac{10^{-16}}{10^{-4}} = 10^{12}$ ஆகும். ஆகவே, இந்நிலையில் pI=12 ஆகும்.

ஒரே அளவான அடர்வுள்ளவற்றைக் கொடுப்பதால், SO_4^{--} அயனியின் அடர்வு x கி.அயனி/லிட்டர். ஆகையால்,

$$x\,(10^{-4} + x) = 10^{-8}$$

அல்லது,

$$x^2 + 10^{-4}x - 10^{-8} = 0$$

இருபடி சமன்பாட்டைத் தீர்த்தால்,

$$x = [SO_4^{--}] = -\frac{10^{-4}}{2} + \sqrt{\frac{10^{-8}}{4} + 10^{-8}} =$$

$$= -0{\cdot}5 \times 10^{-4} + 1{\cdot}12 \times 10^{-4} = 0{\cdot}62 \times 10^{-4}$$

கி. அளனி/லிட்டர்

ஆகவே,

$$[Pb^{++}] = 10^{-4} + x = 10^{-4} + 0{\cdot}62 \times 10^{-4} = 1{\cdot}62 \times 10^{-4}$$

மற்றும்,

$$pPb = -\log 1{\cdot}62 \times 10^{-4} = 3{\cdot}79$$

இதே விதமாக, 0·1 மி.லி. சல்ஃபேட்டுக் கரைசல் உபரியாக உள்ளபோது,

$$[Pb^{++}] = x \text{ மற்றும் } [SO_4^{--}] = 10^{-4} + x$$

ஆகவே,

$$x\,[10^{-4} + x] = 10^{-8};\ x = [Pb^{++}] = 0{\cdot}62 \times 10^{-4}$$

$$pPb = -\log 0{\cdot}62 \times 10^{-4} = 4{\cdot}21$$

ஆகவே, இங்கு மாற்றத்தின் மதிப்பு 4·21 — 3·79 = 0·42 அலகு ஆகும்.

சமான நிலையை ஐயத்துக்கிடமில்லாமல் கண்டறிய, தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் நன்கு வரையறுக்கப்பட்ட திடீர் மாற்றம் இருக்க வேண்டும். வீழ்படிவின் அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்பு உயரஉயர, திருப்பத்தின் அளவு குறுகும். கொஞ்சமும் கரையாத தன்மையுடைய (SP-ன் மதிப்பு 10^{-10} உம் அதற்குக் கீழும்) வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கும் வீழ்படிவாகும் வினைகள் பருமனறி பகுப்பாய்வுகளில் இக் காரணத்தால்தான் பயன் படுத்தப்படுகின்றன.

வீழ்படிவின் அயனிப் பெருக்கத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு வரைகோடுகளை மேற்கூறியபடி கணக்கிடுவது தோராய மான முறைதான். உண்மையில், இங்குக் கணக்கிடும் முறையில் எடுத்துக்கொள்ளப்படாத பரப்புக் கவர்ச்சி விளைவு நிலைமையை மேலும் சிக்கலாக்கும்.

107. சமான நிலையைக் காணும் முறைகள் (Methods of Determining the Equilvalence Point)

வீழ்படிவாகும் முறையில் தரம் பார்த்துச் சமான நிலையைக் காண்பதற்குப் பல வழிகள் உள்ளன. சில்வர் நைட்ரேட்டைக் கொண்டு அளவிடுதலைமட்டும் இங்கு விவரிக்கப்பட்டிருக்கின்றது.

கேலூசாக் முறை (நிலைகாட்டி இல்லாமல்): $AgNO_3$ ஐ NaBr உடன் தரம் பார்க்கும்பொழுதும் அல்லது மாற்றித் தரம் பார்க்கும்பொழுதும், கீழ்க்கண்ட வேதிவினை நிகழும்.

$$NaBr + AgNO_3 \longrightarrow AgBr \downarrow + NaNO_3$$

கரைசலில் Br^- அயனிகள் உபரியாக உள்ளவரைதான் AgBr வீழ்படிவாகும் என்பது வெளிப்படை. ஆகவே, தரம் பார்த்து முடியும் தருணத்தில் கிடைக்கும் கரைசலில் ஒரு துளியை வெளியிலெடுத்து, ஒன்றுக்குப் பத்தாக நீர்த்த நிலையிலுள்ள $AgNO_3$ கரைசலில் ஒரு துளியைச் சேர்த்தால், வீழ்படிவாதல் முற்றுப்பெற்ற நிலையைத் துல்லியமாக அறியலாம். சமான நிலைக்கு அருகில் AgBr வீழ்படிவு திரிந்து பாளங்களாகக் கரைசலின் அடியில் தங்குவதைக் கொண்டு முடிவு நிலையை எளிதில் காணலாம். கரைசல் விரைவில் தெளியும். நன்கு கிண்டி விட்டுக் கலக்கினால் மேலும் விரைவில் தெளியும்.

AgCl–ன் அயனிப் பெருக்கம் ($1{\cdot}56 \times 10^{-10}$) ஆகையால், அதன் மதிப்பு AgBr-ன் அயனிப் பெருக்கத்தைவிடப் பல மடங்கு ($7{\cdot}7 \times 10^{-13}$) அதிகமானமையால், இம் முறை சற்றுக் கடினமாக உள்ளது. சமான நிலையில் உள்ள தெவிட்டிய AgCl கரைசல் $AgNO_3$ கரைசலுடனும், NaBr கரைசலுடனும் கலங்கலைக் கொடுப்பதுதான் இதற்குக் காரணம் (19ஆவது பிரிவைப் பார்க்கவும்). இரண்டு வகைகளிலும் கிடைக்கும் கலங்கல் ஒரே தன்மையுடையது. ஆயினும், இது சமான நிலையில்தான் உண்டாகும். கரைசல் முழுவதும் தரம் பார்க்காத நிலையில், Cl^- அயனிகள் உபரியாக இருப்பின், $AgNO_3$ சேர்ப்பதனால் உண்டாகும் கலங்கல் NaCl சேர்ப்பதால் உண்டாகும் கலங்கலை விடக் கூடுதலாக இருக்கும். மாறாக, கரைசல் அளவுக்கு அதிகமாகத் தரம் பார்த்த நிலையில் இருப்பின் NaCl சேர்த்தால் $AgNO_3$ சேர்ப்பதால் உண்டாகும் கலங்கலைவிட அதிகமாக உண்டாகும். ஆகவே, சமான நிலையை அறிவதற்கு, தரம் பார்த்து முடியும் தருணத்தில், இரண்டு மாதிரி அளவுக் கரைசலை எடுத்து, சம அடர்வுள்ள $AgNO_3$ கரைசலையும் NaCl கரைசலையும் ஒவ்வொரு துளி ஒவ்வொரு மாதிரியுடனும் சேர்க்க

வேண்டும். இரண்டு மாதிரிகளும் சம அளவு கலங்கலைக் கொடுக்கும் பொழுது தரம் பார்த்தலை முடிக்கவேண்டும்.

ஓர் அளவு தரம் பார்க்கும் கரைசலை மாதிரியாக எடுத்த போதிலும், இச் 'சம அளவு கலங்கல் முறை' பருமனறி பகுப்பாய்வு முறைகளில் மிகவும் துல்லியமான முறையாகும்.[1] இருப்பினும் இதைக் கையாளுவதற்குத் திறமை தேவை. மற்றும் இது நீடித்த உழைப்புத் தேவைப்படுகிற முறையாகும். ஆகவே, நடைமுறையில் சில்வர் நைட்ரேட்டு கொண்டு தரம் பார்ப்பது நிலைகாட்டிகளைக் கொண்டுதான் நடக்கிறது.

நிலைகாட்டி முறைகள்: சில்வர் நைட்ரேட்டு கொண்டு தரம் பார்க்கும் வினைகளுக்குப் பொட்டாசியம் குரோமேட்டு K_2CrO_4 (மோர் முறை) அல்லது ஃபெர்ரிக் அமோனியம் ஆலம் $NH_4Fe(SO_4)_2$ (வோல்ஹார்டு முறை) ஆகியவை முக்கியமான நிலை காட்டிகளாகும்.

CrO_4^{--} அயனியும், Ag^+ அயனிகளும் சேர்ந்து, செங்கல் நிறமுள்ள Ag_2CrO_4 விழ்படிவாவதைப் பொறுத்து, K_2CrO_4 நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுகிறது. Cl^- அயனிகள் முழுவதும் AgCl ஆக வீழ்படிவான பிறகுதான் இவ் வீழ்படிவு உண்டாகத் தொடங்கும்.

சில்வர் குரோமேட்டு மற்றும் சில்வர் குளோரைடு ஆகிய வற்றின் அயனிப் பெருக்கங்களின் வேறுபாடுதான் இதற்குக் காரணம். 0·1 *N* NaCl கரைசலுடன் 0·01 *M* K_2CrO_4 கரைசல் நிலைகாட்டியாக உள்ளபொழுது, $AgNO_3$ உடன் தரம் பார்ப்பதாகக் கொள்வோம். ஒவ்வொரு வீழ்படிவும் ($AgCl$, Ag_2CrO_4) அதனதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தின் மதிப்பைவிட அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கத்தின் மதிப்பு உயரும்பொழுதுதான் படி கின்றன. AgCl-ன் SP மதிப்பு 10^{-10} ஆகையால், இம் மதிப்பை அடைவதற்கு வேண்டிய Ag^+ அயனியின் அடர்வு வருமாறு:

$$[Ag^+] = \frac{SP_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} \quad 10^{-9} \text{ கி.அயனி/லிட்டர்.}$$

1 வெளிப்புற நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கும் வினைகளை விவரிக்கும்பொழுது சுட்டிக்காட்டியபடி, மாதிரிகளை வெளியேற்றுவதால் உண்டாகும் பிழை மிகக் குறைவாக இருக்கும்படி பார்க்கவேண்டும். சம அளவு கலங்கல்முறை, முதன் முதலாக 1832ஆம் ஆண்டு கேலுசாக் என்பவரால் வெளியிடப்பட்டது. இம் முறை பருமனறி பகுப்பாய்வில் முதன்முதலாகப் பயன் படுத்தப்பட்ட முறைகளில் ஒன்றாகும். பிறகு, ஸில்வர், ஹேலஜன் முதலியவற்றின் அணு எடை எண்களைத் துல்லியமாக அளப்பதற்கு இம் முறை பயனபட்டது.

Ag_2CrO_4 வீழ்படிவாகத் தொடங்குவதற்குத் தேவையான Ag^+ அயனி அடர்வைக் கணக்கிடுவோம். அதன் அயனிப் பெருக்கமாவது,

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{--}]\ SP_{Ag2CrC} = 1{\cdot}1 \times 10^{-12}$$

ஆகவே,

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{--}]}} = \sqrt{\frac{1{\cdot}1 \times 10^{-12}}{10^{-2}}} = 1{\cdot}05 \times 10^{-5}$$ கி. அயனி/லிட்டர்

ஆகவே, AgCl-ன் கரைதிறன் பெருக்கம் முதலில் மிஞ்சப்படுகிறது. அதாவது, Ag_2CrO_4-ன் அடர்வை ($1{\cdot}05 \times 10^{-5}$ கி.அயனி/லிட்டர்) விடக்குறைவாக Ag^+ அயனியின் அடர்வு (10^{-9} கி.அயனி/லிட்டர்) உள்ளது. இக் காரணத்தால் AgCl முதலில் வீழ்படிவாக வேண்டும். இருப்பினும், எல்லா நேரங்களிலும் $[Ag^+] [Cl^-]$ பெருக்குத் தொகை மாறிலியாக உள்ளமையால் (அனேகமாக) கரைசலிலுள்ள Cl^- அயனிகள் மேன்மேலும் AgCl ஆக வீழ்படிவாகும் பொழுது, Ag^+ அயனியின் அடர்வு உயரவேண்டும்.[1] முடிவாக,

Ag_2CrO_4 க்கு உள்ள அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்பை Ag^+ அயனி அடர்வின் மதிப்பு எட்டும்.

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{--}]}} = 1{\cdot}05 \times 10^{-5}$$ கி. அயனி/லிட்டர்.

இந் நிலையில், Ag_2CrO_4 உம், AgCl உம் சேர்ந்து வீழ்படிவடைகின்றன. கரைசலில் தொங்கி நிற்கும் வீழ்படிவு செம்பழுப்பு நிறத்தைப் பெறும். இதை முடிவு நிலையாகக் கொள்ளவும். கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி,

$$[Ag^+] [Cl^-] = SPAgCl$$

இந் நிலையில் Cl^- அயனியின் அடர்வைக் கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம்.

$$[Cl^-] = \frac{SP_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-10}}{1{\cdot}05 \times 10^{-5}} \approx 9{\cdot}5 \times 10^{-6}$$ கி. அயனி/லிட்டர்.

அனேகமாக Cl^- அயனிகள் முழுவதும் AgCl ஆக வீழ்படிவான பிறகுதான் $AgCrO_4$ வீழ்படியத் தொடங்குமென்பது தெளிவாகிறது. மேலே குறிப்பிட்ட கரைசலிலுள்ள Cl^- அயனியின் அடர்வு $pCl = -\log 1{\cdot}05 \times 10^{-6} \approx 5{\cdot}03$ என்னும் அளவுக்கும் பொருந்தும். இது தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் உள்ள திருப்பத்தின் எல்லைக்குட்பட்டது (4—6). நிலைகாட்டியின் அடர்வு

[1] எடுத்துக்காட்டாக XIX அட்டவணையைப் பார்க்கவும். இங்கு [AgCl] அயனியின் அடர்வு உயர்வதை நன்கு காணலாம்.

$10^{-2}M$ ஆக உள்ள பொழுது முடிவு நிலையைத் தேவையான துல்லியத்துடன் அளவிடலாமெனத் தெரிகிறது.

வீழ்படியத் தொடங்குவதும் சமான நிலையை அடைவதும் ஒரே நேரத்தில் உண்டாகும்பொழுது, CrO_4^{--} அயனிகளின் அடர்வைக் கணக்கிடுவது எளிது. அந் நிலையில் $[Cl^-] = 10^{-5}$. ஆகவே, முன்னால் விவரித்தபடியே இங்கும் செய்தால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\sqrt{\frac{1{\cdot}1\times10^{-12}}{[CrO_4^{--}]}} = \frac{10^{-10}}{10^{-5}}$$

ஆகவே,

$$[CrO_4^{--}] = 1{\cdot}1 \times 10^{-2}M$$

CNS^- அயனிகளுடன்[1] நல்ல சிவப்பு நிற முள்ளதும் நீரில் கரையக்கூடியதுமான ஃபெர்ரிக் தையோசயனேட்டை Fe^{+++} அயனிகள் கொடுப்பதைப் பொறுத்து இம் முறை அமைந்துள்ளது.

$$Fe^{+++} + CNS^- \rightleftharpoons Fe(CNS)_3$$

CNS^- அயனியும் Ag^+ அயனியுடன் சேர்ந்து, அரிதிற் கரையும் AgCNS ($SP \approx 1\times10^{-12}$) உப்பை உண்டாக்கும். ஆகவே, சில்வர் உப்புக் கரைசல்களை NH_4CNS அல்லது KCNS கரைசலுடன் $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ என்ற ஃபெர்ரிக் அமோனியம் ஆலத்தை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கலாம். கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு வேதிவினையை விளக்கும்.

$$AgNO_3 + NH_4CNS \rightarrow AgCNS\downarrow + NH_4NO_3$$

சமான நிலையை அடையுமுன்பு கரைசலில் CNS^- அயனியின் அடர்வு குறைவாயிருப்பதால், $Fe(CNS)_3$ வீழ்படிவு உண்டாவதில்லை. இருப்பினும், உபரியாக முதல் துளி NH_4CNS சேர்ந்தவுடனேயே, CNS^- அயனி அடர்வு உயர்ந்து, மேலே குறிப்பிட்ட வினை செயல்பட்டு, கரைசல் ஆரஞ்சி கலந்த சிவப்பு நிறத்தை அடையும்.

புரோமைடையும், குளோரைடையும் அளவிட எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கும் வழியில் தயோசயனேட்டு முறையைப் பயன்படுத்தலாம். எடுத்துக்காட்டாக, புரோமைடுகளைக் கீழ்க்கண்டபடி அளவிடலாம்.

[1] AK பாப்கோ என்னும் விஞ்ஞானி ஆராய்ச்சியின் பயனாக, $[Fe(CNS)]^{++}$ $[Fe(CNS)_2]^+$ போன்ற ஃபெர்ரிக் தயோசயனேட்டு அணைவு அயனிகள் உண்டாவதை விளககினார்.

$$Br^- + Ag^+ \text{ (உபரியாக)} \longrightarrow AgBr \downarrow + Ag^+ \text{ (எஞ்சிய)}$$
$$Ag^+ \text{ (எஞ்சிய)} + CNS^- \longrightarrow AgCNS \downarrow \text{ (தரம் பார்த்தல்)}$$

குளோரைடுகளையும் இவ்வகையில் அளவிடலாம். புரோமைடுகளை அளவிடும்பொழுது முடிவு நிலை ஐயத்துக்கிடமின்றி கிடைக்கும். அளவறி NH_4CNS_4 கரைசலின் முதல்துளி உபரியாகும்பொழுது, தரம் பார்க்கும் கரைசல் நிலைத்து நிற்கும் சிவப்பு நிறத்தை அடையும். மாறாக, குளோரைடுகளை அளவிடுகையில், கரைசலைக் கிண்டி விட்டால், சிறிது நேரத்தில் நிறம் மறையும். AgBr-ன் கரைதிறனை ($SP \approx 10^{-13}$) ஒப்பிடும்பொழுது AgCl ($SP \approx 10^{-10}$) வீழ்படிவு, AgCNS ($SP \approx 10^{-12}$) ஐவிட அதிகமாகக் கரைதிறனுடையதாகும். ஆகவே, AgCl தெவிட்டிய கரைசலிலுள்ள Ag^+ அயனி அடர்வு, SP_{AgCNS} ஐ விட மிஞ்சக் கூடிய அளவிலுள்ளமையால் கீழ்க்கண்ட வினை செயல்படுகிறது.

$$Fe(CNS)_3 + 3AgCl \rightleftharpoons FeCl_3 + 3AgCNS \qquad (1)$$

கரைசலிலுள்ள $(Fe(CNS)_3$ சேர்மம் மறைந்ததும், அதன் நிறமும் மறையும். திடநிலையிலுள்ள AgCl மற்றும் AgCNS ஆகிய பொருள்களுக்கும், கரைசலுக்கும் சமநிலை உண்டாகும் பொழுதுதான் நிறம் மறைவது நிற்கும் என்பது தெளிவு. கரைசலிலுள்ள Ag^+ அயனியின் அடர்வு கீழ்க்கண்ட இரண்டு வேதிச் சமன்பாடுகளுக்கும் பொருந்தும்படி அமையும்பொழுது தான் சமநிலை உருவாகும்.

$$[Ag^+][Cl^-] = SP_{AgCl} = 1{\cdot}56 \times 10^{-10}$$
$$[Ag^+][CNS^-] = SP_{AgCNS} = 1{\cdot}16 \times 10^{-12}$$

முதல் சமன்பாட்டை இரண்டாவதால் வகுத்தால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\frac{[Cl^-]}{[CNS^-]} = \frac{SP_{AgCl}}{SP_{AgCNS}} = \frac{1{\cdot}56 \times 10^{-10}}{1{\cdot}16 \times 10^{-12}} \approx 135$$

ஆகவே, 1ஆவது சமன்பாட்டில் உள்ள Cl^- அயனியின் அடர்வு, CNS^- அயனியின் அடர்வைவிட 135 மடங்கு கூடுதலாக உள்ள நிலையில்தான் நிறமாற்றமடைவது நிற்க முடியும். இம் முடிவின்படி பார்த்தால் நிலைத்து நிற்கும் நிறம் உண்டாவதற்கு, கரைசலைத் தேவைக்குமேல் அதிகமாகத் தரம் பார்க்கவேண்டுமெனத் தோன்றுகிறது.

$Fe(CNS)_3$ உண்டாவதால் கிடைக்குங் நிறம் மறையாமலிருக்க, கரைசலை எந்த அளவுக்கு அதிகமாகத் தரம் பார்க்க வேண்டுமென்பதைக் கணக்கிடுவது கடினமன்று. நடைமுறையில்

கரைசலில் CNS^- அயனியின் அடர்வு 10^{-5} கி. அயனி/லிட்டர் என்ற அளவை எட்டும் பொழுது இந் நிறத்தைக் கண்டு கொள்ள லாம். சமான நிலையில் AgCl உம் AgCNS உம் கொண்ட தொகு கலில் 100 மி.லிட்டருடன் 0·1 N NH_4CNS கரைசலில் 0·1 மி.லி. கரைசலை உபரியாகச் சேர்த்ததாகக் கொள்வோம். இப்படிச் சேர்க்கும்பொழுது $0{\cdot}1 \times 0{\cdot}1 = 10^{-2}$ மி.கி. சமான அளவு CNS^- அயனிகளைக் கரைசலில் சேர்த்ததாகும். இந்த அளவு, 100 மி. லிட்டரில் சமச்சீராக விரவி நிற்பதால், 1மி.லி. கரைசலில் $10^{-2} \div 100 = 10^{-4}$ மி.கி. சமான அளவு உள்ளது. NH_4CNS ஐச் சேர்த்த உடனே கரைசலிலுள்ள CNS^- அயனியின் அடர்வும் இதுவே. இந்த அடர்வு 10^{-5} கி. அ./லிட்டருக்கு அதிகமாகவுள்ள மையால், நிறம் உண்டாக வேண்டும். இருப்பினும், CNS^- அயனி யும் AgCl வீழ்படிவும் சேர்ந்து வினை புரிவதால், கரைசலிலுள்ள CNS^- அயனிகள் அனேகமாக முழுவதும் சமானமான அளவு Cl^- அயனிகளை வெளிப்படுத்திவிட்டு வீழ்படிவடைகின்றன. சமநிலை உண்டானபின், மொத்தத்தில் 1/136 பங்கு, அதாவது $\frac{10^{-4}}{136} \approx 0{\cdot}007 \times 10^{-4} = 7 \times 10^{-7}$ கி. அயனி/லிட்டர்; கரைசலில் தங்கும் $7 \times 10^{-7} < 10^{-5}$ ஆகையால், நிறம் மறையும்.

கரைசலில் சேர்த்த உபரி அளவு NH_4CNS 0·1 மி.லி. ஆக இல்லாமல் 1 மி.லி. ஆக இருந்தால், கரைசலில் தங்கி இருக்கும் CNS^- அயனிகள் இதைப்போல் பத்து மடங்கு ஆகும். அல்லது 7×10^{-6} கி, அயனி லிட்டர் ஆகும். இருந்தபோதிலும் இதுவும் 10^{-5} ஐ விடக் குறைவானமையால் கரைசலைச் சமார் 1 மி.லி. அதிகமாகச் சேர்த்துத் தரம் பார்த்தபோதிலும் நிறம் மறைந்து விடும். நிலைத்து நிற்கக்கூடிய நிறம் உண்டாவதற்குக் கீழ்க்கண்ட நிலை உண்டாகவேண்டும்.

$$7 \times 10^{-6} \times V > 10^{-5}$$

ஆகவே.

$$V > 1{\cdot}4 \text{ மி.லி.}$$

இங்கு V என்பது, தரம் பார்க்கையில் உபரியாகச் சேர்த்த கரைசலின் அளவு.

நடைமுறையில் பார்க்கும்பொழுது, உபரியாகச் சேர்க்க வேண்டிய அளவு சுமார் 2·5 மி.லிட்டருக்குமேல் தேவைப்படும்.

மேலே கொடுத்துள்ள விவரங்களின்படி பார்த்தால் இந்தத் தரம் பார்க்கும் வினையில் நிலைத்து நிற்கும் நிறம் கிடைக்க வேண்டுமென்று எதிர்பார்ப்பதைவிட, சமான நிலை அடையும் முன்னல், நன்கு கலக்கி விட்டால் நிறம் வெகு வேகமாக மறைந்து

விடுவதைப் பயன்படுத்திக்கொள்ள வேண்டுமெனத் தெரியும். சமான நிலையைத் தாண்டிய பிறகு நிறமாற்றம் தாமதமாக நேரிடும். ஒன்று அல்லது இரண்டு மி.லி. நைட்ரோ பென்ஸீன் அல்லது கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு அல்லது குளோரபாரம் சேர்த்தால், முடிவு நிலையைத் துல்லியமாகக் கண்டுகொள்ளலாம். இப் பொருள்கள் AgCl-ன் மேல்பரப்புக் கவரப்பட்டு, $Fe(CNS)_3$ உடன் AgCl வினை புரியாதபடி தடுத்து விடுகின்றன.

குளோரைடு கரைசலுடன் குறிப்பிட்ட அளவு $AgNO_3$ கரைசலை அளந்து ஓர் அளவுக் குடுவையில் இரண்டையும் சேர்த்து, நீரைவிட்டுக் கோடுவரை நிரப்பவும். வடிதாளின் வழியாகக் கரைசலின் ஒரு பாகத்தை வடிகட்டி, குறிப்பிட்ட அளவு வடி கரைசலைப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு எடுத்துத் தயோசயனேட்டுக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். இங்கு, AgCl கரைசலிடமிருந்து வெளியேற்றப்பட்டு விட்டதால்; தரம் பார்க்கையில் குறுக்கிடாது.

சமான நிலையைக் காண்பதற்கு மேலே விவரித்த முறைகளைத் தவிர, பரப்புக் கவர்ச்சிக் கருத்தைப் பொறுத்த முறைகளும் சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கொண்டு தரம் பார்க்கையில் பயன்படுத்தலாம். 108 ஆவது பிரிவில் இவை விரிவாகக் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

108. தரம் பார்த்தலில் பரப்புக் கவர்ச்சி விளைவுகள், பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைகாட்டிகள் (Adsorption Effects in Titration-Adsorption Indicators.)

வேதிவினைகளில் உண்டாகும் வீழ்படிவுகள் பொதுவாகச் சுத்தமாயிருப்பதில்லை. சகவீழ்படிவின் காரணமாகப் பற்பல மாசுகள் கலந்திருக்கும். வீழ்படிவான துகள்களின்மேல் பற்பல அயனிகள் பரப்புக் கவர்ச்சியின் காரணமாக, சகவீழ்படிவாகின்றன. சகவீழ்படிவாவதற்குப் பரப்புக் கவர்ச்சி ஒரு காரணமென்பதோடுகூட, கலவைப் படிகங்கள் உண்டாவதும், சகவீழ்படிவான மாசுகளுடன் வீழ்படிவு ஒன்றுகூடி வேதிச் சேர்மங்கள் உண்டாவதும் பிறகாரணங்கள் ஆகும் (27ஆவது பிரிவைப் பார்க்கவும்).

வீழ்படிவாக்கல் முறையில் பருமனறி பகுப்பாய்வு அளவீடுகளில், சகவீழ்படிவாதலை மிக்க கவனத்துடன் கண்காணிக்க வேண்டும். ஏனெனில் முடிவுகளில் இவை பிழைகளை ஊடுருவச் செய்கின்றன. சிலவேளைகளில் முடிவுகள் இதனால் முற்றிலும் மாறுபட்டு விடுகின்றன. பரப்புக் கவர்ச்சியின் செல்வாக்கு இங்குக் குறிப்பாக மிக அதிகமாக உள்ளது.

அயனிப் படிகக் கூடுகளைக் கொண்ட வீழ்படிவுகள் கரைசலிலிருந்து அவற்றிற்குப் பொதுவான அயனிகளை மிக அதிக அளவில் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன என்று 27ஆவது பிரிவில் பார்த்தோம். எடுத்துக்காட்டாக, தரம் பார்க்கும் கரைசலில் ஒரு குறிப்பிட்ட கணநேரத்தில், எந்த வகையான அயனிகள் உபரியாக உள்ளதோ, அதைப் பொறுத்து AgI வீழ்படிவு, Ag^+ அயனிகளை அல்லது I^- அயனிகளைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும்.

ஆகையால், KI கரைசலை, $AgNO_3$ உடன் தரம் பார்க்கையில், சமானநிலையை அடையுமுன்னால், AgI வீழ்படிவு அயோடைடு அயனிகளைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும். இக் காரணத்தால் எதிர் மின்னேற்றமடையும். இந்த எதிர் மின்னேற்றப்பட்ட துகள்கள் கரைசலிலிருந்து K^+ அயனிகளை 'மாறுன அயனிகளாக' ஈர்த்துக் கொள்வதால், வீழ்படிவில் KI மாசுப் பொருளாகிவிடும்.

மாறாக, சமானநிலையை எட்டியபிறகு, அல்லது தரம் பார்க்கும் கரைசல்களை நேர் எதிராக மாற்றினால், AgI வீழ்படிவு, Ag^+ அயனிகளையும், பிறகு மாற்று அயனிகளாக NO_3^- அயனிகளையும் ஈர்த்துக் கொள்வதால் வீழ்படிவு $AgNO_3$யை மாசுப் பொருளாகக் கொண்டிருக்கும் (படம்16). தரம் பார்க்கையில், துகளின் மின்னேற்றம் பூஜ்யமாகவுள்ள மின்சுமை மாய்நிலை என்னும் நிலையைத் தாண்டி, துகளின் மின்னேற்றம் மாற்றமடையும் என இவ்விளக்கத்தால் தெரிகிறது. இந்த நிலையில்தான் துகள் Ag^+ அயனியையோ, அல்லது I^- அயனியையோ உபரியாகக் கொள்ளாமல், AgI என்ற வாய்பாட்டுக்குப் பொருத்தமாகவுள்ளது.

சமானநிலையும், மின்சுமை மாய்நிலையும் தரம் பார்க்கையில் ஒருங்கிணைவதில்லை என அனுபவத்தில் தெரியும். எடுத்துக்காட்டாக, சமான நிலைக்குச் சமீபத்தில் AgI வீழ்படிவு Ag^+ அயனிகளைவிட, I^- அயனிகளைத்தான் பரப்புக்கவர்ச்சி செய்யும். ஆகவே, சமானமான அளவில் KI உம் $AgNO_3$ உம் கலந்தால், Ag^+ அயனிகளைவிட, சுமார் 0·1% அதிகமாக I^- அயனிகள் AgI வீழ்படிவு பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும். ஆகவே, கரைசலில் Ag^+ அயனி I^- அயனி ஆகியவற்றின் அடர்வுகள் 10^{-8} கி.அயனி/லிட்டர் ஆக இருப்பதில்லை. AgI உடைய அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்பு சமானநிலையில் 10^{-16} ஆனதால், இவ் விரண்டு அயனிகளினுடைய அடர்வுகள் 10^{-8} ஆக இருக்கவேண்டும். ஆனால் கரைசலில் $[Ag^+] = 10^{-6}$ கி.அயனி/லிட்டர் எனவும் $[I^-] = 10^{-10}$ கி.அயனி/லிட்டர் ஆகவும் உள்ளன. KI கரைசலை, $AgNO_3$ கொண்டு தரம் பார்க்கையில், உரிய காலத்திற்குச் சற்று முன்பாகவே கரைசலில் Ag^+

அயனிகள் உபரியாக உள்ளன. அதாவது, சமானநிலை வருவதற்கு, முன்பே முடிவுநிலை வந்து விடும்.

மாறாக, $AgNO_3$ கரைசலை KI உடன் தரம் பார்க்கையில் சமானநிலை தாண்டிய பிறகுதான், கரைசலில் I^- அயனிகளின் அடர்வு சற்று உபரியாகும். ஏனெனில், இவ் வயனிகள் சற்று அதிகமாக வீழ்படிவால் பரப்புக் கவரப்பட்டதால், கரைசல் சற்று அதிகமாகத் தரம் பார்க்கப்படுகிறது.

ஆகவே, சமானநிலையும், மின்சுமை மாய்நிலையும் ஒருங்கிணை யாத காரணத்தால், தரம் பார்த்தலில் சிறிது பிழை உண்டாகும்.

பகுப்பாய்வில் வேறொரு காரணத்தாலும் பரப்புக் கவர்ச்சியில் பிழைகள் உண்டாகும். பரப்புக் கவர்ச்சி என்பது, கரைசலிலுள்ள அயனிகளுக்கும் பரப்பில் கவரப்பட்ட அதே வகை அயனிகளுக்கு முள்ள நேர் எதிர்வினை வழியாக உண்டாகும் சமநிலையாகும். அளவிடப்படும் அயனியின் அடர்வு, தரம் பார்க்கையில் குறைந்து கொண்டே வருவதால், சமநிலை தொடர்ந்து உலைவதால், பரப்புக் கவரப்பட்ட அயனிகள் கரைசலுக்குள் புகுந்து விடுகின்றன. ஆயினும், இப்படிப் பரப்புக் கவரப்பட்ட அயனிகள் வீழ்படிவி லிருந்து விடுபடுவது தாமதமாக நடக்குமாகையால், இஃது அரை குறையாகத்தான் நடக்கும். வீழ்படிவிலிருந்து விடுபடாத அயனிகள் வினையில் ஈடுபடாத காரணத்தால், தரம் பார்த்தலில் கிடைக்கும் முடிவு பிழைபட்டதாகத்தான் இருக்கும். இதைப் போக்குவதற்கு, ஒவ்வொரு துளியும் சேர்த்தவுடன் கரைசலை நன்கு கலக்கி மிகத் தாமதமாகத் தரம் பார்க்கவேண்டும். இப்படிச் செய்தால் பரப்புக் கவர்ச்சிச் சமநிலை வேகமாக நிலைத்து விடும்.

பல வேளைகளில், பரப்புக் கவர்ச்சியால் உண்டாகும் பிழை, வீழ்படிவின் பரப்பைக் குறைப்பதால், முற்றிலும் நீங்கிவிடும்; அல்லது மிகமிகக் குறைந்துவிடும். வீழ்படிவை மூலக்கரைசலுடன் விட்டுவைத்தாவது, அல்லது அதைச் சூடுகாட்டியாவது இம் முடிவை அடையலாம். எடுத்துக்காட்டாக, 95° செ. வெப்ப நிலையில் தரம் பார்த்தால், AgIஐ வீழ்படிவாக்கும்பொழுது பரப்புக் கவர்தலால் உண்டாகும் பிழையை விலக்கலாம் (அல்லது அதே வெப்பநிலையில் வீழ்படிவை மூலக்கரைசலில் விட்டு வைத் திருந்தாலும் இம் முடிவு கிடைக்கும்). இச் சூழ்நிலைகளில், AgI வீழ்படிவு 'நாள்பட்டு வன்மையடைதல்' ஆகிவிடுவதால், அதன் புறப்பரப்பு அளவு குறையும். இக் காரணத்தால், பரப்புக் கவர்தல் குறைந்து பகுப்பாய்வு பாதிக்கப்படுவதில்லை.

இருப்பினும், வேறுபல வேளைகளில் எக் காரணத்தாலும் பரப்புக் கவர்ச்சியைக் (அல்லது சகவீழ்படிதலை) குறைக்க முடியாது. ஆகவே, அவ்வகையான வினைகளைப் பருமனறி பகுப்பாய்வுகளுக்குப் பயன்படுத்த முடியாது. $Fe(OH)_3$ போன்ற படிக உருவற்ற பொருட்களுக்குப் புறப் பரப்பளவு மிகஅதிகமாக உள்ளமையால், இவற்றை இம் முறையால் பகுப்பாய்வு செய்ய முடியாது. எடுத்துக்காட்டாக, $Fe(OH)_3$-ன் கரைதிறன் குறைவாயிருப்பதாலும், உபரியாகவுள்ள OH^- அயனிகளை எளிதில் கணக்கிட்டுவிட முடியுமாதலாலும், காரக் கரைசலுடன் தரம் பார்த்து ஃபெர்ரிக் அயனியை அளவிடலாமெனத் தோன்றும். ஆனால், உண்மையில் அவ் வகையாகத் தரம் பார்க்கமுடியாது. ஏனெனில், முடிவுகளைப் பரப்புக் கவர்ச்சி விளைவு பெரிதும் பாதிக்கும்.[1]

வீழ்படிவாக்கும் முறையில், பரப்புக் கவர்ச்சியால் பருமனறி பகுப்பாய்வில் சிக்கல் உண்டாகுமெனினும், சிலவேளைகளில் சமான நிலையைக் காண அதைப் பயன்படுத்தலாம். கீழ்க்கண்ட வழிகளில் இதைக் கையாளலாம்.

தெளிந்த நிலைவரை தரம் பார்த்தல்: KI கரைசலுடன் $AgNO_3$ ஐத் தரம் பார்க்கையில் வீழ்படிவடையும் AgI, அயோடைட்டு அயனிகளைப் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்து, எதிர் மின்னேற்றமடையுமென முன்னால் கண்டோம். துகள்கள் ஒன்று சேர்ந்து திரளாக மாறிப் பாத்திரத்தினடியில் படிவதை இம் மின்னேற்றங்கள் தடுக்கின்றன. ஆகவே, தரம் பார்க்கையில் வீழ்படிவு உண்டாகாமல் AgI கூழ்மநிலைப் பொருள்தான் உண்டாகும். அது மஞ்சள் கலந்த பச்சை நிறமுடையதாயிருக்கும். பால் நுரை நிறமுள்ளதாகக்கூட இருக்காது.

இருப்பினும், மேன்மேலும் Ag^+ அயனிகள் I^- அயனிகளுடன் சேர்ந்து விடுவதால், பரப்புக் கவரப்பட்ட I^- அயனிகளை AgI வீழ்படிவு இழந்துவிடும். அதனால், அவற்றின் மின்னேற்றம் குறையும். முடிவில், மின்னேற்றம் மிகமிகக் குறைந்து துகள்கள் ஒன்று சேர்ந்து தோய்ந்து பெரிய பாளங்களாக அடியில் படிகின்றன. பிறகு கரைசல் தெளிந்துவிடும். தெளிந்தநிலை என்று சொல்லப்படும் இந் நிலை ஓரளவு அயோடைடுக் கரைசல் நீர்த்த நிலையிலிருப்பதைப் பொறுத்தும், தரம் பார்க்கையில் கரைசலைக் கலக்கும் வேகத்தைப் பொறுத்தும் அமையும். KI கரைசல் மிகுந்த நீர்த்த நிலையிலிருந்து, கலக்குதல் வேகமாக நடந்தால், தெளிந்த நிலையும் சமான நிலையும் அனேகமாக ஒன்றாகிவிடும்.

[1] மேலும், பல ஹைட்ராக்சைடுகள் ஈரியல்புள்ளனவாகையால், இவ்வகையான வினைகளைப் பயன்படுத்த முடியாது.

I^- அயனி அல்லது Ag^+ அயனிகளை அளவீடு செய்கையில், KI கரைசலைச் சுமார் 0·004N வரை நீர்த்த நிலையில் வைத்து (எடுத்துக்காட்டாக, 20 மி,லி. 0·1N கரைசலுடன் 500 மி.லி. நீரைச் சேர்க்கவும்), 0·1N $AgNO_3$ உடன் தரம் பார்க்கவும். சில்வர் நைட்ரேட்டைச் சிறுசிறு அளவில் சேர்த்து, நன்ருகக் கலக்கி விட்டுத் தெளிந்த நிலையை அடையவேண்டும்.

தரம் பார்க்கும் கரைசலில் ஈரிணை அல்லது பல இணை திறன் கொண்ட அயனிகள் இருப்பின், AgI கூழ்மத்தை நிலையாகத் தோய வைத்துவிடும். இதே விதமாக, அமோனியம் மாலிப்டேட்டைக் கொண்டு காரீய உப்புகளைத் தெளிந்த நிலைவரை தரம் பார்க்கலாம் ($PbMoO_4$ இங்கு வீழ்படிவாகும்).

பரப்புக்கவர் நிலைகாட்டிகளைக் கொண்டு தரம் பார்த்தல் : சில சாயங்கள் பரப்புக் கவர்ச்சியடைந்து, பிறகு வீழ்படிவுகளால் நிறமாற்றமடைவதைப் பொறுத்து இம் முறை அமையும். எடுத்துக்காட்டாக, இயோசின் என்னும் சாயம் ஓர் எளிதில் மின்பகா அங்கக அமிலம். புரோமைடையும், அயோடைடையும் $AgNO_3$ உடன் தரம் பார்க்க இது நிலைகாட்டியாகப் பயன்படும். இயோசினை வழக்கமாக HE_o எனக் குறிக்கப்படும். இயோசின் கீழ்க்கண்டபடி செயல்படும். தரம் பார்க்கப்படும் NaBr கரைசலிலுள்ள E_o^- நேர் அயனிகள் அதற்கு இளஞ்சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கும். சமான நிலையை எட்டுவதற்கு முன்ஞல், கரைசலில் மிகுதியாகவுள்ள Br^- அயனிகளை, வீழ்படிவாக வந்த AgBr துகள்கள் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன. இந்த Br^- அயனிகள் வீழ்படிவுத் துகள்களுக்கு எதிர் மின்னேற்றத்தைத் தந்து, அவை F_o^- நேர் அயனிகளைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யாதபடி தடுத்துவிடுகின்றன. இருப்பினும் சமான நிலையைத் தாண்டியவுடன்[1], கரைசலில் Ag^+ அயனிகள் மிகுதியாகவுள்ளபடியால், துகளின் மின்னேற்றம் மாறிவிடும். இது நடந்தவுடன் நேர் மின்னேற்றப்பட்ட AgBr துகள்கள் E_o^- நேர் அயனிகளைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்கின்றன. இக் காரணந்தால் துகளின் வெளிப்பரப்பு சிவப்பு-ஊதா நிறத்தை அடையும். தரம் பார்த்தலில் இதுதான் முடிவு நிலை.

இயோசின் போன்ற சாயங்களின் நிறமாற்றங்கள் அவற்றின் அயனிகளை வீழ்படிவுகள் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வதாலுண்டாவதால், இவ்வகையான சாயங்களுக்குப் பரப்புக்கவர் நிலைகாட்டிகள் என்று பெயர்.

1 மேலும் திருத்தமாகச் சொன்ஞல், " மின்சுமை மாய்நிலை "

பரப்புக் கவர்ச்சி வீழ்படிவுத்துகள்களின் வெளிப்புறத்தில் நடப்பதால், இப் பரப்பு அளவு மிகுந்திருந்தால் நலமாயிருக்கும். கூழ்மக் கரைசலில், துகளின் புறப்பரப்பளவு கூடுதலாக இருக்கும் (துகளின் உருவ அளவு ஒன்று முதல் 100 மில்லி மியூவரை). ஆகவே, பரப்புக் கவர் நிலைகாட்டிகளைப் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கையில் வினைபடு பொருள் கரைசலில் அரைகுறையாக வாவது கூழ்ம நிலையில் இருப்பது மிகமிக அவசியம். கூழ்மநிலைக் கரைசல் முற்றிலும் தோய்ந்து விடுமாயின், பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யக்கூடிய பரப்பளவு மிகமிகக் குறைந்து நிலைகாட்டியின் நிறமாற்றம் திடீரெனத் தோன்ருது. பரப்புக் கவர் நிலைகாட்டி களைக் கொண்டு தரம் பார்க்கையில் வீழ்படிவுகள் தோய்ந்து விடுதலைத் தடுக்க சில வேளைகளில் டெக்ஸ்ட்ரின், ஸ்டார்ச் போன்ற காப்புக் கூழ்மங்கள் பயன்படுகின்றன.[1]

குறித்த காலத்திற்குமுன்னல் வீழ்படிவின் பரப்பில் கவரப் படாமலிருந்தால்தான், எடுத்துக்கொண்ட பரப்புக் கவர் நிலை காட்டியைப் பயன்படுத்த முடியும். இயோசின் உடனிருக் கையில் குளோரைடைத் தரம் பார்த்தால் முன்கூட்டியே பரப்பில் கவரப்பட்டுவிடும். இங்கு, சமான நிலையை அடை வதற்கு முன்பாகவே, E_o^- நேர் அயனிகளை AgCl வீழ்படிவு பரப்புக் கவர்ச்சி செய்துவிடும். ஆகவே, நிலைகாட்டி நேர் அயனி களும் Cl^- அயனிகளும் பரப்புக் கவர்ச்சிக்கு வேண்டிய இடத் துக்குப் போட்டியிடும். இப் போட்டியில் நிலைகாட்டி அயனிகளை, Cl^- அயனிகள். குறைந்த அடர்வு நிலையில் இருந்தபோதிலும், வெல்லவேண்டும் (இயோசின் நிலைகாட்டியாகச் செயல்படும் பொழுது இந்த முடிவு ஏற்படும்). வேறுவிதமாகச் சொன்னல், அளவிட வேண்டிய அயனிகளை, நிலைகாட்டி அயனிகளைவிட அழுத்தமாக வீழ்படிவு பரப்புக் கவர்ச்சிசெய்யவேண்டும். குளோரைடுகளை, சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் தரம் பார்க்கையில் ஃபுளோரஸின் நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுகையில் இந் நிலைமை உண்டாகி சரியீடு செய்யப்படுகிறது. AgCl வீழ்படிவு பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வதால், அதன் நிறம் மஞ்சள் கலந்த பச்சையி லிருந்து சிவப்பு நிறமாக மாறும்.

ஃபுளோரஸினைப் பயன்படுத்தும்பொழுது அஃது ஓர் எளிதில் மின்பகா அமிலம் ($K \approx 10^{-8}$) என்பதை நினைவிலிருத்த வேண்டும். ஆகவே, H^+ அயனிகள் ஃபுளோரஸின் நேர் அயனி

1 காப்புக் கூழ்மங்கள் என்பனவற்றில் விரவி நிற்கும் துகள்கள் அழுத்தமாக நீரேற்றப்பட்டு அக் காரணமாக, மின்பகு பொருள்களால் பாதிக்கப்படாமல் நிலைத்து நிற்கும் தன்மைபெற்ற கூழ்ம அமைப்புகளாகும், AgCl துகள்கள் காப்புக் கூழ்மத்தைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்தால், அவை நிலைத்து நிற்கும் தன்மை பெற்று, மின்பகு பொருள்களால் தோய்தலடைவதில்லை.

களுடன் சேர்ந்து பிரிகையடையாத தனித்த அமில மூலக்கூறு களாக மாறுமென்பது வெளிப்படை. புறப்பரப்பில் கவரப்படும் திறமுள்ள அடுக்கு உண்டாக முடியாதபடி ஃபுளோரஸீன் நேர் அயனிகளின் அடர்வு குறைந்துவிடும். ஆகையால், ஃபுளோரஸீனை நிலைகாட்டியாகத் தரம் பார்க்கப் பயன்படுத்தும்பொழுது நடுநிலை அல்லது எளிதில் மின்பகாக் காரக் கரைசலைப் (pH = 7 முதல் 10 வரை) பயன்படுத்தவேண்டும். ஃபுளோரஸீனைவிட இயோஸின் வீரிய அமிலமாகையால், புரோமைடுகள், அயோடைடுகள் மற்றும் தயோசயனேட்டுகள் ஆகிய அயனிகளை அமிலக் கரைசலில் (pH = 2 அல்லது அதற்குக் கீழும்) தரம் பார்க்கையில் பயன்படுத்தலாம்.

டைக்ளோரோஃபுளோரஸீன், ஃபுளோரஸீனைவிட, வீரிய மிகுந்த அமிலம். குறைந்த வீரியமுள்ள அமிலக் கரைசல் (pH ≈ 4) களின் தரம் பார்க்கையில் இதை நிலை காட்டியாகப் பயன்படுத்தலாம். இந் நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்திக் குளோரைடுகளையும் தரம் பார்க்கலாம்.

109. மோர் முறையால் $AgNO_3$ கரைசலை அளவறிதல் (Standardization of $AgNO_3$ Solution by the Mohr Method).

NaCl போன்ற ஒரு ஹேலைடை, சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கொண்டு K_2CrO_4 நிலைகாட்டியாக உடனிருக்கையில் தரம் பார்ப்பதுதான் மோர் முறையாகும் (107ஆவது பிரிவைப் பார்க்கவும்). தொங்கலின் நிறம் மஞ்சளிலிருந்து, செம்பழுப்பாக மாறும் நிலையைத்தான் முடிவுநிலை எனக் கொள்ளவேண்டும் (CrO_4^{--} அயனிகள் கரைசலில் உள்ளமையால் மஞ்சள் நிறம்). நீரிற் கரையாத சிவப்பு நிறமுடைய $AgCrO_4$ உண்டாவதுதான் நிறமாற்றத்திற்குக் காரணம். 107ஆவது பிரிவில் காட்டியபடி இந் நிறமாற்றம் சமான நிலைக்கு அண்மையில் உண்டாகும். அதாவது, Cl^- அயனிகள் முழுவதும் AgCl ஆக வீழ்படிவடைந்த பிறகு உண்டாகும்.

இம் முறையில் முக்கியமான அளவறி கரைசல் 0·1 *N* அல்லது 0·05 *N* $AgNO_3$ ஆகும். வேதிச் சுத்தமான $AgNO_3$ஐ மீண்டும் படிகமாக்கித் துல்லியமாக நிறுத்தெடுத்து இக் கரைசல் தயாரிக்கப்படுகிறது. இருப்பினும், $AgNO_3$-ன் அடர்வு, காலம் செல்லச் செல்ல மாறுமாகையால், அடிக்கடி சரி பார்த்துக் கொள்ளவேண்டும். வேதிச் சுத்தமான NaCl ஐக் கொண்டு இதைச் சரி பார்க்கலாம்.

மாறாக, அவ்வளவு சுத்தமில்லாத கடைச் சரக்கான $AgNO_3$ஐ வாங்கிக் கரைத்து, வேதிச் சுத்தமான NaCl உடன் அளவறிய

லாம்[1]. சில வேளைகளில் துல்லியமாக அளந்தெடுத்த $AgNO_3$ கரைசலுடன் குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்து $AgCl$ஆக வீழ்படிவு செய்து, எடையறி பகுப்பாய்வு விதிகளுக்குட்பட்டு (40ஆவது பிரிவு) $AgCl$ஐ நிறுத்து, $AgNO_3$ எடையறி முறையில் அளவறியப்படுகிறது. $NaCl$ உடன் $AgNO_3$ஐ அளவறியும் முறை கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

வழிமுறை : 250 மி.லி. நீரில் கரைத்தால் தோராயமாக 0·01 அல்லது 0·05 N $NaCl$ கரைசலைக் கொடுக்கத் தேவையான உப்பைத் துல்லியமாக நிறுத்தெடுக்கவும். கரைசலின் N-அளவைக் கணக்கிடவும். முதனிலை அளவறி கரைசலை இவ்வகையில் தயார் செய்த பிறகு, $AgNO_3$ கரைசலை அளவறிய முற்படவும். $NaCl$ கரைசலில் 25 மி.லி. ஐப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு அளந்தெடுத்து, சுமார் 0·5–1மி.லி. 5% K_2CrO_4 கரைசலைச் சேர்த்து $AgNO_3$ கரைசலுடன் தரம்பார்க்கவும். பரப்புக் கவர்ச்சி சமநிலை உண்டாவதற்கு, தரம் பார்க்கையில் குடுவையை நன்கு கலக்கவும். தொங்கும் வீழ்படிவைக் கொண்ட திரவத்தின் சுத்தமான மஞ்சள்நிறம் ஒருதுளி $AgNO_3$ஐச் சேர்த்தவுடன் மங்கிய பழுப்பு நிறமாக மாறும் நிலையைக் காணவேண்டும் (இந் நிலையில் தான் Ag_2CrO_4 வீழ்படிவடையத் தொடங்கும்). எக் காரணத்தைக் கொண்டும் குடுவையிலுள்ள திரவத்தைத் தரம் பார்த்து முடிந்தவுடன் கழிநீர்த் தொட்டியில் ஊற்றக்கூடாது : இவற்றை ஒரு தனிக் குடுவையில் ஊற்றிச் சேர்த்து வைக்கவேண்டும். இப்படிச் சேர்த்து வைத்த $AgCl$ஐ மீண்டும் $AgNO_3$ ஆக மாற்றவேண்டும். மற்ற சில்வர் நைட்ரேட்டுத் தரம் பார்க்கும் அளவீடுகளிலும் இம் முறை கையாளப்படவேண்டும். திருத்தமாகத் தரம் பார்த்தல் இரண்டு மூன்று முறை திரும்பத் திரும்பச் செய்து, சராசரி மதிப்பை எடுத்துகொள்ளவும்.

கணக்கிடல் : எப்போதும் போல், $AgNO_3$–ன் N-அளவைக் கண்டு, பிறகு $AgNO_3$க்குப் பொருத்தமான குளோரின் தர அளவாக இதை மாற்றவும்.

எடுத்துக்காட்டாக, $AgNO_3$-ன் N-அளவு 0·1012 ஆனால்,

1 அளவறிவதற்குப் பயன்படும் வேதிச்சுத்தமான $NaCl$ ஐத் தயாரிப்பதற்கு முடிந்தவரை சுத்தமான நிலையில் கடைச்சரக்கு $NaCl$ ஐ தெவிட்டிய கரைசலாக முதலில் தயாரித்து, அதில் HCl கரைசலைச் சேர்க்கவும் (அல்லது HCl வாயுவைக் கரைசலில் செலுத்த வேண்டும்). Cl^- அயனியின் பொது அயனி விளைவின் காரணமாக $NaCl$–ன் கரைதிறன் குறைய, அரை குறையாக வீழ்படிவாகும். கரைசலிலிருந்து படிகங்களைப் பிரித்துக் கழுவி, அல்காஹால் சுடரின் மேல் சூடுகாட்டி அல்லது மின உலையில் சூடுகாட்டி (500–600°செ.) HCl ஐயும் நீரையும் நீக்கவும்.

$$T_{AgNO_3/Cl} = \frac{0 \cdot 1012 \times 35 \cdot 45}{1,000} = 0 \cdot 003587$$ கி.அயனி/லிட்டர் குளோரின்.

தரம் பார்க்கையில் கிடைத்த $AgNO_3$-ன் பருமனை மி.லிட்டரில் கொண்டு, மேலே கொடுத்துள்ள மதிப்பைப் பெருக்கினால், தரம் பார்க்கும் 25 மி.லி. கரைசலிலுள்ள Cl^- அயனியின் அளவைக் கிராமில் அடையலாம். ஏராளமான அளவு Cl^- அயனிகளை அளவிடும்பொழுது இம் முறை பெரிதும் பயன்படும். சாதாரண முறையையும் பயன்படுத்தலாம்.

சில்வர், குளோரைடுகள், புரோமைடுகள் ஆகியவற்றை மோர் முறை கொண்டு அளவிடலாம் (அயோடைடுகளையும், தயோசயனேட்டுகளையும் இம் முறையால் அளவிட முடியாது. ஏனெனில், பரப்புக்கவர்ச்சி விளைவுகள் குறுக்கிடுகின்றன).

ஹேலைடுகள், சில்வர் ஆகியவற்றில் மோர் முறையில் எதை அளவிட வேண்டுமானாலும், $AgNO_3$ ஐ அளவிடுவதற்குப் பயன்பட்ட தரம் பார்க்கும் முறைதான் கையாளப்படவேண்டும். அதாவது, அளந்தெடுக்கப்பட்ட ஹேலைடு கரைசலுடன் சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலைப் பியூரெட்டுக் கொண்டு அளந்துவிட வேண்டும். இப்படிச் சேர்த்தால்தான் முடிவு நிலை துல்லியமாகப் புலப்படும்.

மேலும், மோர் முறையைக் கொண்டு நடுநிலைக் கரைசல் அல்லது வீரியம் குறைந்த காரக் கரைசலில் (pH = 6·5–10) தான் தரம் பார்க்க இயலும். ஏனெனில், Ag_2CrO_4, அமிலக் கரைசலில் கரைந்துவிடுமாகையால், அதில் வீழ்படிவு செய்ய முடியாது[1].

பகுப்பாய்வு செய்ய வேண்டிய கரைசல் அமிலமானால் அதை போராக்ஸ் ($Na_2B_4O_7$—$10H_2O$) அல்லது சோடியம் பைகார்பனேட்டுக் கொண்டு $NaHCO_3$ நடுநிலையாக்கவேண்டும். இப் பொருள்களில் கொஞ்சமும் குளோரைடுகள் இருக்கக்கூடாது. இதைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் சோதிக்கலாம். சிறு அளவு உப்பை நீரில் கரைத்து, HNO_3 சேர்த்து அமிலமாக்கி, $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்க்கவும்.

மோர் முறையைப் பயன்படுத்துவதத்கு மற்றொரு நிபந்தனை என்னவெனில், தரம் பார்க்கும் கரைசலில் CrO_4^{--} அயனிகளுடன்

1 வீரியம் பொருந்திய காரக் கரைசலில் Ag_2O வீழ்படிவடையும் அமோனிய உப்புகள் உடனிருக்கையில், pH எல்லையை 6·5–7·2 வரை குலுக்கவும் [illegible] யானுல், வெளியான அமோனியா சில்வர் அயனிகளுடன் சோந்து $[Ag(NH_3)_2]$ அலைவு அயனியைக் கொடுக்கும்; நீராற்பகுத்தலின் காரணமாகக் கரைசல் அமிலக் குணமடையக்கூடிய உப்புகள் உள்ளபொழுதும் மோர முறை பயன படாது என்று சொல்லாமலே விளங்கும்.

வீழ்படிவு கொடுக்கும் எதிர் அயனிகள் இருக்கக் கூடாது. Ba^{++}, Pb^{++}, Bi^{+++} போன்ற எதிர் அயனிகள் இவ் வகையைச் சேர்ந்தவை. Ag^{+} அயனிகளுடன் வீழ்படிவு கொடுக்கும் சில நேர் அயனிகளும்கூட (PO_4^{---}, AsO_4^{---}, CO_3^{--}, $C_2O_4^{--}$) குறுக்கிடும் இக் காரணங்களால் இம் முறையின் பயன் குறையும். தயோசயனேட்டு முறை (வோல்ஹார்டு முறை) பெரும்பாலும் பயன்படுகிறது.

110. அமோனியம் தயோசயனேட்டுக் கரைசலை அளவறிதல் (Standardization of Ammonium Thiocyanate Solution)

முன்னே குறிப்பிட்டபடி (106 ஆவது பிரிவு) சில்வர் மற்றும் ஹேலைடு ஆகியவற்றை அளவிடும் தயோசயனேட்டு முறை கீழ்க் கண்ட வினையைப் பொறுத்தது.

$$AgNO_3 + NH_4CNS \longrightarrow AgCNS \downarrow + NH_4NO_3$$

இம் முறையில் நிலைகாட்டி Fe^{+++} அயனியாகும். $Fe(CNS)_3$ ஆகிய நீரிற் கரையும் சிவப்புச் சேர்மம் உண்டாவதைக் கொண்டு NH_4CNS மிகுதியாகவுள்ளதைக் காண Fe^{+++} அயனிகள் பயன் படுகின்றன. இங்குத் தெவிட்டிய ஃபெர்ரிக் அமோனிய ஆலம் $NH_4Fe(SO_4)_2 . 12H_2O$ நிலைகாட்டியாகப் பயன்படும். உப்பு நீராற் பகுக்கப்பட்டுக் கரைசல் பழுப்புநிறமடையாமல், நீராற் பகுபடுவதைத் தடுக்க அடர் HNO_3 சேர்க்கவும். மோர் முறையைப் போலல்லாமல், கரைசலில் சிறிது அமிலமிருப்பின் அதுபோல் ஹார்டு முறையில் குறுக்கிடாது. இதற்கு மாறாக, முடிவின் திட்பத்தைக் கூட்டும். Ba^{++}, Pb^{++}. Bi^{+++} போன்ற அயனிகளும் குறுக்கிடுவதில்லை. மெர்க்குரி உப்புகளும், ஆக்ஸிஜனேற்றிகளும்தான் குறுக்கிடும். ஏனெனில், முந்தியது CNS^{-} அயனிகளை வீழ்படிவடையச் செய்யும். பிந்தியது அதை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும். முக்கியமான அளவறி கரைசல்கள் $AgNO_3$, NH_4CNS அல்லது KCNS ஆகும். முந்திய பிரிவில் விவரித்தபடி $AgNO_3$ ஐ மோர் முறைப்படி அளவறியலாம். தயோசயனேட்டுக் கரைசலை அளவிடும்முறை கீழே தரப்பட்டுள்ளது.[1]

வழிமுறை: அளவறியவேண்டிய தோராயமான $0{\cdot}1N$ அல்லது $0.05\,N$ NH_4CNS (அல்லது KCNS) கரைசலைப் பியூரெட்டில் வைத்து $AgNO_3$ கரைசலைச் சுமார், 100 மி.லிட்டருக்கு நீர்த்து,

1 54 ஆவது பிரிவில் குறிப்பிட்ட விதியின்படி, NH_4CNS மற்றும் $AgNO_3$ கரைசல்களின் தர அளவுகளின் விகிதத்தைக் கண்டு கணக்கிடுவது துல்லியமான முடிவைக் கொடுக்கும் பிறகு, வேறுச் சுத்தமான ஹேலைடை நிறுத்தெடுத்து அதனுடன் தாம் பார்த்து $AgNO_3$ கரைசலை அளவறிய வேண்டும். இதற்கு மாறாக, நேரத்தைச் சேமிப்பதற்காகச் சிறிது திட்பக் குறைவுள்ள முறை விவரிக்கப்படுகிறது. இம் முறை மோர் முறைக்கும் தயோசயனேட்டு முறைக்கும் தொடர்புண்டாக்கும்.

சுமார் 2·3 மி.லி. நிலைகாட்டி கரைசலைச் சேர்த்து, தரம் பார்க்கவும். NH_4CNS கரைசலை வேகமாகச் சேர்த்து நன்கு கலக்கி விடவும். நிலைத்திருக்கும் சிவப்பு நிறம் வரும்வரை தொடர்ந்து கலக்கி விடவும். துல்லியமாகத் தரம் பார்த்த முடிவுகளின் சராசரியை எடுத்துக் கொள்ளவும்.

கணக்கிடல் : வழக்கமான முறையில் சில்வருக்குரிய NH_4CNS-ன் N-அளவையும் தர அளவையும் கணக்கிடவும். NH_4CNS-ன் அடர்வை, சில்வருக்குப் பொருத்தமான தர அளவில் எழுதுவது வசதியாக உள்ளது. ஏனெனில் சில்வரையும் அதன் உப்புகளையும் உலோகக் கலவைகளையும் பெருமளவில் அளவிடுவதற்கு இக் கரைசல் பயன்படும். சில்வர் உலோகக் கலவையை HNO_3-ல் கரைத்து, NH_4CNS ஐ அளவறிவதற்குத் தரம் பார்த்ததைப் போலவே இங்கும் தரம் பார்க்கவும்.

111. தையோசயனேட்டு கொண்டு ஹேலைடுகளை அளவிடல் (Thiocyanate Determination of Halides)

107ஆவது பிரிவில் குறுப்பிட்டபடி தயோசயனேட்டு முறையை ஹேலைடுகளையும் சில்வரையும் அளவறியப் பயன்படுத்தலாம்.

வழிமுறை : ஓர் அளவுக் குடுவையில் கரைத்தால் சுமாராக $0{\cdot}1N$ அல்லது $0{\cdot}05\,N$ அளவு கிடைப்பதற்கு வேண்டிய NaBrஐ ஒரு பகுப்பாய்வுத் தராசில் துல்லியமாக நிறுத்தெடுக்கவும். கரைசலைத் தயாரிக்கவும். இக் கரைசலில் 25 மி.லி. ஐப் பிப்பெட்டுக் கொண்டு அளந்தெடுத்து, பியூரெட்டிலிருந்து தெரிந்த அளவு மிகுதியாக (40 மி.லி.) $AgNO_3$ அளவறி கரைசலைச் சேர்க்கவும். வீழ்படிவை வடிகட்டாமல், சற்று முன்னே விவரித்தபடி, கலவையில் மிகுதியாகவுள்ள $AgNO_3$ ஐ NH_4CNS உடன் தரம் பார்க்கவும். அளவிடலை இரண்டு மூன்று முறை செய்து சராசரி மதிப்பைக் காணவும்.

கணக்கிடல் : பல வழிகளில் கணக்கிடலாம். எடுத்துக் காட்டாக, எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது NH_4CS கரைசலுக்குச் சமான அளவு $AgNO_3$-ன் பருமனை மி. லிட்டரில் காண்பதற்கு $N_1V_1 = N_2V_2$ என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தலாம். Brஐ வீழ்படிவு செய்வதற்குத் தேவையான $AgNO_3$-ன் பருமனை இரண்டு பருமன்களின் வேறுபாட்டிலிருந்து கண்டு கொள்ளலாம். புரோமினுக்குக் கி. சமான எடையளவும் கி. அணு எடை (79·91கி.) அளவும் சமமாகையால், வழக்கம்போல் NaBr கரைசலின் N-அளவைக் கண்டு பிறகு அதன் மொத்த

அளவைக் கணக்கிட்டு, எடுத்துக் கொண்ட மாதிரியில் உள்ள புரோமின் சதவீதத்தையும் கணக்கிடவும்.

மாறாக, அளவிடலில் பயன்படுத்தப்பட்ட $AgNO_3$ மற்றும் NH_4CNS ஆகியவற்றின் அளவுகளை மி.கி. சமான எடைகளில் முதலில் கண்டு கொள்ளலாம் (அதாவது இரண்டு கரைசல்களுக்கும் *N.V.* என்ற பெருக்குத் தொகைகளைக் கண்டு கொள்ளலாம்). புரோமினை வீழ்படிவு செய்வதற்கு வேண்டிய $AgNO_3$ அளவை இவ் வேறுபாடு மி. கி. சமான எடையில், கொடுக்கும் இத் தொகையும், தரம் பார்க்கப்பட்ட NaBr கரைசலில் உள்ள புரோமின் அளவை மி. கி. சமான எடையில் காட்டும் தொகையும் சமம் ஆகும். மொத்த புரோமின் அளவையும், மாதிரியில் உள்ள புரோமினின் சதவீதத்தையும் எளிதில் கணக்கிட்டு விடலாம். Br^- அயனிக்குப் பதிலாக Cl^- அயனியை அளவிட்டால் சமான நிலையைக் காண்பது மிகவும் கடினம் (107ஆவது பிரிவு), ஏனெனில் கீழ்க்கண்ட வினையின்படி,

$$3AgCl + Fe(CNS)_3 \rightarrow 3AgCNS \downarrow FeCl_3$$

குடுவையில் உள்ள திரவத்தை நன்கு கலக்கினால், $Fe(CNS)_3$.ன் நிறம் சீராக மறைந்துவிடும். நிறத்தை நிலைத்து நிற்க வைக்க 1—2 மி.லி. நைட்ரோபென்ஸீனைக் கரைசலில் சேர்க்கவேண்டும்[1]. AgCl, நைட்ரோபென்ஸீனைப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்வதால், மேற்காட்டிய வினை தாமதமாகச் செயல்படும். கலவையை வடிகட்டி AgCl வீழ்படிவை நீக்கிவிட்டு, வடிதிரவத்திலுள்ள $AgNO_3$ஐத் தரம் பார்ப்பதுகூட நல்லதுதான்.

குளோரைடுகளை அளவிடுவதற்குத் தயோசயனேட்டு முறை எப்பொழுதும் பொருந்துவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, கரைசல் அழுத்தமான நிறமுடையதானால், இம் முறை பயன்படாது (கோபால்ட் உப்புகள் இளஞ் சிவப்பு நிறமாகவும், நிக்கல் உப்புகள் பச்சை நிறமாகவும், காப்பர் உப்புகள் நீலநிறமாகவும் உள்ளன). சூழ்கரைசலாக்கிகளும் (DDT பால்மங்களைப் பகுப்பாய்வு செய்வதைப் போல்) குறுக்கிடுகின்றன. ஏனெனில், வீழ்படிவின் மொத்த புறப்பரப்பளவை அவை அதிகப்படுத்துகின்றன. இக் காரணத்தால் AgClஉம் அயர்ன் தயோசயனேட்டும் செயல்படுவதை வேகப்படுத்தி, நைட்ரோபென்ஸீன் சேர்த்திருந்த போதிலும்கூட, முடிவு நிலையைச் சரியாகக் காண முடியாமல் செய்துவிடும். கரைசலில் ஆக்ஸிஜனேற்றிகளும்

[1] நைட்ரோபென்ஸீனுக்குப் பதிலாக, கார்பன்டெட்ராகுளோரைடு அல்லது குளோரபார்ம் சேர்க்கலாம்.

இருக்கக்கூடாது. இருந்தால் CNS^- அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையும்.

112. பரப்புக் கவர் நிலேகாட்டிகள் உடனிருக்க சில்வர்நைட்ரேட்டுடன் தரம் பார்த்து ஹேலைடுகளை அளவிடல் (Determination of Halides by Titration with $AgNO_3$ in Presence of Adsorption Indicators).

பரப்புக் கவர் நிலேகாட்டிகளின் கொள்கை 108ஆவது பிரிவில் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது. ஆகவே, பரப்புக்கவர் நிலேகாட்டிகள் உடனிருக்கையில் ஹேலைடுகளை $AgNO_3$ கொண்டு தரம் பார்க்கும் வழிமுறையை மட்டும் இங்கு விவரிப்போம்.

குளோரைடுகளை அளவிடல் : 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையில் கரைத்தால் சுமாராக 0·1 N அல்லது 0·05 N KCl அல்லது NaCl கரைசலைக் கொடுக்கக்கூடிய அளவு உப்பைப் பகுப்பாய்வுத் தராசில் துல்லியமாக நிறுத்தெடுத்துக் கரைசலைத் தயாரிக்கவும். சுமார் 25 மி.லி. கரைசலுடன் அதே அளவு நீரைச் சேர்த்து, 0·5% ஃபுளோரசீனை 3–5 துளிகள் சேர்த்து Cl^- அயனி கலப்பில்லாத டெக்ஸ்ட்ரின் 0·5% கரைசலில் 10 மி.லி. சேர்க்கவும். கரைசலைத் தொடர்ந்து கலக்கிவிட்டுக்கொண்டு, மங்கிய வெளிச்சத்தில் $AgNO_3$ உடன் தரம் பார்க்கவும். குடுவையிலுள்ள கரைசலின் பச்சை நிறம் திடீரென இளஞ்சிவப்பாக மாறும்வரை தரம் பார்க்கவும். துல்லியமாகத் தரம் பார்த்தலை இரண்டு மூன்று முறை செய்து, சராசரி மதிப்பை எடுத்துக்கொள்ளவும். வழக்கம் போல் குளோரின் அளவைக் கணக்கிட்டு முடிவைச் சதவீதத்தில் கொடுக்கவும்.

AglCl தோய்ந்துவிடாமல் தடுக்க டெக்ஸ்ட்ரின் ஒரு காப்புக் கூழ்மமாகச் செயல்படுகிறது என்பதை நினைவிலிருந்த வேண்டும். இஃது இல்லாமலும் தரம் பார்க்கலாம். அப்படியானால், நிற மாற்றம் சீராக நடக்கும். ஃபுளோரஸின் உடனிருக்கத் தரம் பார்க்கையில், கரைசல் நடுநிலையாக, அல்லது வீரியம் குறைந்த காரமாக (pH = 6·5–10) இருக்கவேண்டும். பதிலாக டைக்ளோரோ ஃபுளோரஸின் பயன்படுத்திே ல், தரம் பார்க்கும் கரைசல் வீரியம் குறைந்த அமிலமாக இருத்தல் வேண்டும். தரம் பார்க்கும் கரைசலை நேரடியாக வெளிச்சத்தில் படாதபடி பாதுகாக்க வேண்டும். ஏனெனில், பரப்பில் கவரப்பட்ட நிலேகாட்டியுட னுள்ள ஸில்வர் ஹேலைடு வீழ்படிவு வெளிச்சத்தில் எளிதில் சிதைந்துவிடும். பிரகாசமான சூரியவெளிச்சத்தில் சிவப்பு நிறமுள்ள வீழ்படிவு முதலில் பழுப்பு நிறத்திற்கு மாறிப் பிறகு கருப்பாகும் (சிதைந்து விடுவதால்).

புளோரைடுகளையும் அயோடைடுகளையும் (தயோசயனேட்டுகளையும்) அளவிடல். இயோசினை நிலைகாட்டியாகப் பயன்படுத்தி இவ் வளவீடு செய்யப்படும்.[1] இளஞ்சிவப்பிலிருந்து, சிவந்த ஊதா நிறத்திற்கு மாற்றமேற்படும். தரம் பார்த்து முடிவதற்குள், கரைசலை நன்கு கலக்கிவிடவேண்டும். தரம் பார்த்தலை அமிலம் (pH > 2) அல்லது நடுநிலை கரைசலில் செயல்படுத்தலாம். நடுநிலைக் கரைசலைச் சிறிது அசட்டிக் அமிலம் சேர்த்து அமிலத்துவமுள்ளதாக்குவது நல்லது. இங்கு நிறமாற்றம் மிகமிக நீர்த்த கரைசல்களிலும் திடீரென உண்டாவதால், காப்புக் கூழ்மத்தைச் சேர்த்தால் நிறமாற்றத்தில் அதிக வித்தியாசம் காணமுடியாது.

113. குளோரைடுகளை மெர்க்குரி உப்புக் கரைசல் முறையில் அளவிடல் (Mercurometric Determination of Chlorides)

மெர்க்குரி உப்புக் கொண்டு குளோரைடைத் தரம் பார்த்து அளவிடுவதற்கு மெர்க்கூரஸ் நைட்ரேட்டுக் கரைசல் பயன்படும். வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$2NaCl + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2Cl_2 \downarrow + 5NaNO_3$$

இங்கு, நிலைகாட்டி, $Fe(CNS)_3$ கரைசலாக அல்லது டைஃபீனைல் கார்பஸோன் அங்கக வினைப்பொருளாகவும் இருக்கலாம்.

இரண்டு முறைகளையும் விவரமாகப் பார்ப்போம்.

1. முதல் முறையில். தரம் பார்க்கும் கரைசலில், 1 மி.லி. 0·05*N* NH_4CNS கரைசலுடன் 2–3 மி.லி. அடர் $Fe(NO_3)_3$ கரைசலையும் சேர்த்து $Fe(CNS)_3$ உண்டாக்கப்படும்[2]. நிலைகாட்டி, கீழ்க்கண்டபடி செயல்படும். Cl^- அயனிகள் வீழ்படிவாவது முடிந்தவுடன் மிகுதியாக Hg_2^{++} அயனிகள் கரைசலில் தோன்றி, CN^- அயனிகளுடன் செயல்படுவதால், $Fe(CNS)_7$ சிதைந்து, கரைசலின் சிவப்புநிறம் மறையும். வெற்றுத் தரம் பார்த்தல் வழியாக நிலைகாட்டியுடன் செயல்படும் $Hg_2(NO_3)_2$ கரைசலின் பருமனைக் கண்டுகொள்ளவேண்டும். குளோரைடுடன் செயல்படும் $Hg_2(NO_3)_2$ கரைசலின் பருமனிலிருந்து மேற்கண்ட பருமனைக் கழிக்கவேண்டும்.

மெர்க்குரி உப்புகளைக் கையாளும் பொழுது, எல்லா மெர்க்குரி சேர்மங்களும் கொடிய நஞ்சுகள் என்பதை நினைவிலிருத்த

1 இயோசின் 0·5% வேண்டிய உப்புக்கரைசல் பயன்படுகிறது. 25மி.லி. 0.1 *N* கரைசலுக்கு 4–5 துளிகள் நிலைகாட்டியை எடுத்துக் கொள்ளவும்.

2 $Fe(NO_3)_3$ கரைசலைத் தயாரிக்க. இரும்புக் கம்பியை 30% HNO_3 கரைசலில் கரைக்க வேண்டும். அமிலத்தைக் கொதிக்க வைத்து ஆவியாக்கி உலர்ந்த தாளை நீரில் கரைத்துச் சிறிது HNO_3 சேர்க்கவும்.

வேண்டும். ஆகவே எல்லா எச்சரிக்கை நடவடிக்கைகளையும் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். கைகளை அடிக்கடி கழுவ வேண்டும். கரைசலைச் சிந்தக் கூடாது. உணவுப் பொருள்களை ஆய்வுக் கூடத்துக்குக் கொண்டுவரக் கூடாது. வேதித்துறை ஆய்வுக்கூடக் கண்ணாடிப் பாத்திரங்களில் பானங்களை அருந்தக் கூடாது.

தேவையான அளவுக்குத் துல்லியமான $Hg_2(NO_3)_2 2H_2O$ படிகங்கள் கிடைக்காதாகையால், கடையில் கிடைக்கும் உப்பி லிருந்து சுமாராக $0 \cdot N$ கரைசலைத் தயாரித்து வேதிச் சுத்தமான NaCl உடன் அளவறிய வேண்டும். கரைசலைத் தயாரிப்பதற்குச் சுமாராக $0 \cdot 2N$ HNO_3 ஒரு லிட்டர் கரைசலில் 30 கிராம் உப்பைக் கரைக்க வேண்டும். இப்படித் தயாரித்த கரைசலில் CNS^- அயனிகள் Cl^- அயனிகள் ஆகியவற்றுடன் செயல்படுவதற்கு வேண்டிய அளவுக்கு மேலாகவே Hg^{++} அயனிகள் இருக்கும். Hg^{++} அயனிகளை Hg_2^{++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்வதற்குக் கரைசலுடன் சிறிது திரவ மெர்க்குரியைச் சேர்த்து நன்றாகக் குலுக்கிச் சுமாராக 24 மணி நேரமாவது விட்டு வைக்க வேண்டும். இதற்குப் பிறகுதான் கரைசலை அளவறிய வேண்டும். $Hg_2(NO_3)_2$ கரைசலின் தர அளவு பல மாதங்களுக்கு மாறாமல் இருக்கும்.

வழிமுறை: பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய குளோரைடை நிறுத்தெடுக்கவும் (மெர்க்கூரஸ் நைட்ரேட்டை அளவறிய வேண்டுமானால் வேதிச் சுத்தமான NaClஐ நிறுத்தெடுக்கவும்). 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையில் கரைத்தால் சுமாராக, $0 \cdot 1N$ கரைசலைக் கொடுக்கத் தேவையான அளவு உப்பை நிறுத்தெடுக்கவும். தேவையான அளவு, அதாவது 25 மி.லி. கரைசலை, 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையிலிட்டு, $0 \cdot 05N$ NH_4CNS கரைசலில் 1 மி.லிட்டரைச் சேர்த்துப் பிறகு 2–3 மி.லி. அடர் $Fe(NO_3)_3$ கரைசலைச் சேர்க்கவும். திரவம் நல்ல சிவப்பு நிறத்துடனிருக்கும்.

இந்த நிறமுள்ள கரைசலை $Hg_2(NO_3)_2$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். தொடர்ந்து நன்கு கரைசலைக் கலக்கிக் கொண்டு ஒரு துளி $H9_2(NO_3)_2$ கரைசலைச் சேர்த்தவுடன் நிறம் முழுவதும் மாறும்வரை தரம் பார்க்கவும். மீண்டும்மீண்டும் தரம் பார்த்து ஒத்த முடிவுகளின் சராசரியைக் குறித்துக்கொள்ளவும். பிறகு, நிலைகாட்டியின் நிறத்தைத் தனியாக மாற்றுவதற்குத் தேவையான $Hg_2(NO_3)_2$ கரைசலின் பருமனைக் காணவும். தரம் பார்த்தலில் சேர்த்த அதே பருமனுள்ள NH_4CNS, $Fe(NO_3)_3$ ஆகிய கரைசல்களை 25 மி.லி. நீரிற் கரைத்து, $Hg_2(NO_2)_2$ கரைசலைத் துளித்துளியாக நிறமாற்றமடையும் வரை சேர்க்கவும். பருமனளவைக் குறிக்கவும்.

கணக்கிடல்: தரம் பார்க்கையில் தேவைப்பட்ட பருமனி லிருந்து நிலைகாட்டியின் நிறத்தை மாற்றத் தேவைப்படும் $Hg_2(NO_3)_2$ கரைசலில் பருமனைக் கழிக்கவும். Cl^- அயனிகளை வீழ்படிவு செய்யத் தேவைப்படும் $Hg_2(NO_3)_2$ அளவு மேற் கண்ட வேறுபாடு ஆகும். வழக்கம்போல் மாதிரியில் உள்ள குளோரினின் அளவைக் கணக்கிட்டு முடிவைச் சதவீதத்தில் கொடுக்கவும்.

2. இரண்டாவது முறையில் 1-2% டைஃபீனைல்கார்பஸோன் கரைசல் நிலைகாட்டியாகப் பயன்படும், இச் சேர்மம் Hg_2^{++} அயனிகளுடன் நீலநிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கும். இவ்வீழ்படிவு 6 N HNO_3-ல் கரையும். இம் முறையின் நன்மைகளாவன: வீரிய அமிலக் கரைசலில் தரம் பார்க்கலாம்; எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கலாம், மேலும் நிறமுள்ளதும் கலங்கலானதுமான கரை சல்களைத் தரம் பார்க்கலாம் (முடிவு நிலையில் வீழ்படிவின் நிறம் பிரகாசமாயிருப்பதால் இப்படிச் செய்ய முடியும்).

தயோசயனேட்டு முறைக்கு மாறாக, சூழ்க்கரைசலாக்கிகள் இருக்கும் பொழுதும் தரம் பார்க்க முடியும். மிக அதிக அடர் வுள்ள அதாவது $5MH_2O_2$ கரைசலும் இத் தரம் பார்த்தலில் குறுக்கிடாது இக் காரணத்தால், பல ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளும் சில ஆக்ஸிஜனேற்றிகளும் (சல்ஃபைட், சல்ஃபைடு, நைட்ரைட், பர்மாங்கனேட், குரோமேட்) உடனிருக்கையிலும் Cl^- அயனியை அளவிட முடியும். இப் பொருள்கள் H_2O_2 மிகுதியாயிருக்கும் பொழுது அமிலக் கரைசலில் சிதைந்து விடும்.

இம் முறையில் கீழ்க்கண்டபடி அளவிடலாம். அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலுடன் நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து, (குளோ ரைடு இல்லாத HNO_3), அமிலத்தின் அடர்வு 0·2–5N எல்லையளவு வரை இருக்கும்படி பார்த்துக் கொள்ளவும். நிலைகாட்டியைச் சேர்த்துச் சுமார் 1மி.லி. கூடக்குறைய இருக்கும்படியாக முதலில் தரம் பார்க்கவும். $Hg_2(NO3)_2$ கரைசலைச் சேர்க்கும் பொழுதே, கரைசல் நீலநிறத்திற்கு மாறும். சமானநிலையில் நிறம் திடீரென நீல-ஊதா நிறத்திற்கு மாறும். சமானநிலையைக் கண்டுகொள் வதற்கு இடையூருக, மங்கிய நீலநிறம் குறுக்கிடாமலிருக்கும் பொருட்டு, இரண்டாவது தடவையாகத் தரம் பார்க்கையில், முடிவு நிலையை அடையச் சுமார் இரண்டு மி.லி. கரைசலைச் சேர்ப் பதற்கு முன்னுல் நிலைகாட்டியைச் சேர்க்கவேண்டும். இங்கு நிலை காட்டிக்காக எந்தத் திருத்தமும் செய்யவேண்டியதில்லை. நேரடி யாகச் சூரியவெளிச்சத்தில் தரம் பார்க்கக்கூடாது.

114. மெர்க்குரி உப்புகளைக் கொண்டு, குளோரைடுகளை அளவிடல் (Mercurimetric Determination of Chloride)

குளோரைடுகளை அளவிடுவதற்கு, மேற்குறித்த மெர்க்குரஸ் உப்புமுறையில், குளோரைடு அயனிகள் Hg_2^{++} அயனிகளால் வீழ்படியச் செய்யப்படும். மெர்க்குரி உப்புமுறையில்[1] Cl^- அயனிகளை, Hg^{++} அயனிகளைக் கொண்டு செயல்பட வைத்து, அதிகமாகப் பிரிகையாகாத $HgCl_2$ உருவாக்கப்படும். மெர்கூரிக் நைட்ரேட்டுக் கரைசல் இங்குப் பயன்படுத்தப்படும். வினையின் சமன்பாடாவது,

$$2NaCl + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow HgCl_2 + 2NaNO_3$$

Hg^{++} அயனிகளுடன் அரிதிற் கரையும் சேர்மத்தைக் கொடுக்கும் சோடியம் நைட்ரோபுரஸ்ஸைடு $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ இங்கு நிலைகாட்டியாகும். இருப்பினும், $HgCl_2$ பிரிகை அடையும் அளவு மிக குறைவானமையால், கரைசலுள்ள Hg^{++} அயனியின் அடர்வு, மெர்க்குரிக் நைட்ரோபுரஸ்ஸைடின் அயனிப் பெருக்கத்தை எட்டமுடிவதில்லை. ஆகவே, எல்லா Cl^- அயனிகளும் தரம் பார்க்கும்வரை மேர்க்குரி நைட்ரோபுரஸ்ஸைடு வீழ்படிவடையாது. அதே நேரத்தில் நன்கு பிரிகையடைந்த $Hg(NO_3)_2$ உப்பின் அடர்வு கரைசலில் கணிசமான அளவு உண்டாகும். 0·1 *N* கரைசலில் 0·17 மி.லி. திருத்தம் செய்து இப்படி மிகுதியானதைச் சரிக்கட்டவேண்டும்.

இந்தத் தரம் பார்க்கும் வினைக்கு, மேலும் வசதியான நிலைகாட்டி டைஃபீனைல் கார்பஸோனாகும். மெர்க்குரிக் அயனிகளுடன் இது நீலநிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கும்.

மெர்க்குரி உப்புகளெல்லாம் கொடிய நஞ்சுகள் என்பதை மனத்திலிருத்தி, வேண்டிய எச்சரிக்கை நடவடிக்கைகள் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும்.

இம் முறையில் பயன்படும் தரம் பார்க்கும் கரைசல் 0·1 *N* $Hg(NO_3)_2$ ஆகும். இக் கரைசலைத் தாயாரிப்பதற்கு $Hg(NO_3)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ உப்பில் 17 கிராமை நிறுத்தெடுத்து, ஒரு லிட்டர் அளவுக் குடுவையிலிட்டுச் சுமாராக 2 மி.லி. அடர் HNO_3 சேர்த்து (மெர்க்குரி உப்பு நீராற்பகுபடாமலிருக்க), சிறு அளவு நீரையும் சேர்க்கவும். உப்பு முழுவதும் கரைந்தவுடன் கோடுவரை நீரை நிரப்பி நன்கு குலுக்கவும். அளவறி 0·1 *N* NaCl கரைசலுடன்

1 மெர்க்குரோமீட், மற்றும் மெர்குரிமீட்ரிக் ஆகிய இரு தொடர்களும், மெர்க்கூரஸ் (ஓரிணைதிறன்) மற்றும் மெர்கூரிக் (ஈரிணைதிறன்) மெர்க்குரியைக் குறிக்கும்.

இக் கரைசலைத் தரம் பார்த்து அளவறியவும், 20–25 மி.லி. NaCl கரைசலை 100 மி.லி. பருமனுக்கு நீர்த்துக் கீழே விவரித்துள்ளபடி தரம் பார்க்கவும்.

வழிமுறை : நடுநிலை குளோரைடு கரைசலில் 100 மி.லிட்டருடன் 4 மி.லி. 0·2 *N* HNO_3 ஐச் சேர்த்துப் பிறகு ஆல்க்கஹாலில் கரைத்த 1% டைஃபீனைல் கார்பஸோன் கரைசலில் 10 துளிகளைச் சேர்க்கவும். நீல–ஊதா நிறம் வரும்வரை கரைசலை $(Hg(NO_3)_2$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். வழக்கம்போல் கணக்கிடவும்.

புரோமைடுகளை அளவிடுவதற்கும் இம் முறைகைப் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், இங்குக் கரைசலின் அமிலக் குணம் 0·15–0·20 *N* அளவில்தான் இருக்க வேண்டும்.

L. M. குல்பர்க்கும் N. S. முஸ்டாஃபின்னும், β நைட்ரோஸோ α நாஃப்த்தால், மெர்க்குரிக் உப்புக் கொண்டு தரம் பார்க்கும் வினைக்கு நல்ல நிலைகாட்டி எனக் கண்டனர். நீர்க் கரைசலில் pH $\leq$ 6·5 இருந்தால், இச் சேர்மம் $HgCl_2$ உடன் செயல்படுவதில்லை. ஆனால், $Hg(NO_3)_2$ உடன் சிவப்பு வீழ்படிவைக் கொடுக்கும். தரம் பார்க்க வேண்டிய வீரியம் குறைந்த அமிலக் கரைசலில் 10 மி.லிட்டருக்குத் தெவிட்டிய ஆல்க்கஹாலில் கரைத்த நிலைகாட்டியின் கரைசலை 0·15 மி.லிட்டருக்குக் குறையாமல் சேர்க்கவேண்டும். பிறகு, இக் கரைசலை 0·025 *N* அடர்வுக்குக் குறையாமல் உள்ள $Hg(NO_3)_2$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். சமான நிலை அடைவதற்குச் சற்று முன்புவரை தரம் பார்க்கும் கரைசல் மஞ்சள் நிறமுள்ளதாயிருக்கும். இந் நிலைக்குச் சற்று முன்பு கரைசல் ஆரஞ்சு நிறத்திற்கு மாறிச் சமான நிலையில் இளஞ்சிவப்புக் கலங்கலாக மாறும். அல்லது சிவப்பு வீழ்படிவாகப் படியும். தரம் பார்த்தலை மெதுவாக முடிக்கவும். ஏனெனில், வீழ்படிவான மெர்க்குரி சேர்மங்கள் அதிதெவிட்டிய கரைசல்களைக் கொடுக்கும்.

115. பொட்டாஸியம் ஃபெர்ரோஸயனைடு கொண்டு நாகத்தை அளவிடல் (Determination of Zinc by Precipitation with Potassium Ferrocyanide)

நடுநிலை அல்லது வீரியம் குறைந்த அமிலக் கரைசல்களில் Zn^{++} அயனிகளை அளவறி $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசல் கொண்டு வீழ்படிவு செய்வது இம் முறையின் தத்துவமாகும். $ZnSO_4$ சேர்மத்திற்குக் கீழ்க்கண்ட வினை பொருந்தும்.

$$3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4$$

அண்மைக் காலம்வரை இவ் வினையின் சமான நிலையைப் பற்பல வெளிப்புற நிலைக்காட்டியைக் கொண்டு கண்டார்கள். அவற்றுள், மிக முக்கியமானது யுரனைல் நைட்ரேட் ஆகும். இவ் வுப்பு $K_4[Fe(CN)_6]$ உடன் செங்கல் சிவப்புநிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கும். வசதியான உட்புற நிலைகாட்டி இப்பொழுது பயன் படுத்தப்படுகிறது. 82 ஆவது பிரிவில் காட்டியபடி, ரெட்-ஆக்ஸ் நிலைகாட்டி வகையைச் சேர்ந்த டைபீனைல் அமீன் பயன்படு கிறது.

பொட்டாஸியம் ஃபெர்ரோசயனைடு என்பது, எல்லா ஃபெர்ரஸ் சேர்மங்களைப் போன்று ஒரு ஃபெரரர்ஸ் அயர்ன் உள்ள அணைவுச் சேர்மம் ஆகும். அதற்கு ஆக்ஸிஜனேற்றப் பண்புகள் உள்ளன. $K_4[Fe(CN)_6]$ஐ ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தால் பொருத்த மான ஃபெர்ரிக் உப்பு உண்டாகும். அதாவது, ஆக்ஸிஜனேற்றி யான $K_3[Fe(CN)_6]$ உண்டாகும். இவ் விரண்டு உப்புகளும் சேர்ந்த கலவை ஒரு ரெட்-ஆக்ஸ் அமைப்பாகும். அதன் மின்னழுத்தம் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் தெரியும்.

$$E = 0{\cdot}36 + \frac{0{\cdot}058}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6]^{---}}{[Fe(CN)_6]^{----}} \quad (1)$$

அளந்தெடுக்கப்பட்ட அளவறி $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலுடன் சிறிதளவு பருமன் $K_3[Fe(CN)_6]$ கரைசலைச் சேர்த்தால், கலவை யின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு, டைஃபீனைல் அமீன் நிலைகாட்டியைச் சேர்ப்பதால் கிடைக்கும் நிறத்தை மாற்றுவதற்குத் தேவையான அளவின் மதிப்பைவிடக் குறைவா யிருக்கும் (மாற்றமடையும் எல்லையளவு $0{\cdot}73 - 0{\cdot}79V$) டைஃபீனைல் அமீன் நிறமற்றிருக்கும். கரைசலை நாக உப்புக் கரைசலுடன் தரம் பார்த்தால், $[Fe(CN)_6]^{----}$ அயனிகள் $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ ஆக வீழ்படிவடைந்து விடுவதால், முதல் சமன்பாட்டில் காட்டிய படி, கரைசலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் கூடும். அனேக மாக எல்லா ஃபெர்ரோஸயனைடு அயனிகளும் வீழ்படிவடைந்த வுடன், கரைசலின் மின்னழுத்த மதிப்பு, டைஃபீனைல்அமீன் நீல-ஊதா நிறத்திற்கு மாறுவதற்குள்ள மதிப்புக்கு உயரும்.

தரம் பார்த்தலை மாற்றியும் அமைக்கலாம். ஸிங்க் உப்புக் கரைத்த அமிலக் கரைசலுடன், $K_3[Fe(CN)_6]$ கரைசலையும், டைஃபீனைல் அமீனையும் சேர்க்கவும். கரைசல் நீல-ஊதா நிறத்தைப் பெறும். இக் கரைசலில் $K_4[Fe(CN)_6]$ உடன் தரம் பார்த்தால், பிந்திய பொருள் Zn^{++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்வ வற்குப் பயன்படுவதால், கரைசலிலுள்ள Zn^{++} அயனிகள்

முழுவதும் $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ ஆக வீழ்படிவடைவதுவரை, நீல-ஊதாநிறம் மாறுது. இதற்குப் பிறகு, உபரியாக விழும் $K_4[Fe(CN)_6]$-ன் முதல்துளி, கரைசலின் மின்னழுத்தத்தை மிக மிகக் குறைத்து அதை நிறமற்றதாக்கும்.

இம் முறையில் பயன்படும் அளவறி கரைசல்களாவன: சுமாராக, 0·05*M* உள்ள $K_4[Fe(CN)_6]$ உம், 0·1*M* உள்ள $ZnSO_4$ உம் முந்தியதை, வேதிச் சுத்தமான படிக நீரற்ற உப்பை மீண்டும் மீண்டும் படிகமாக்கிச் சுமார், 100° செ. வெப்பநிலையில் உலர்த்திக் கிடைத்த பொட்டாஸியம் ஃபெர்ரோஸயனைடைச் சரியாக நிறுத்தெடுத்துத் தயாரிக்கலாம். அதன் உள்ளமைப்பு, மேலே கொடுத்திருக்கும் வாய்பாட்டிற்கு முற்றிலும் ஒத்திருக்கும். இருப்பினும், $ZnSO_4$ கரைசலுடன் அதை அளவறிவது நல்லது. $ZnSO_4$ கரைசலைச் சரியாக நிறுத்தெடுத்த வேதிச் சுத்தமான உலோக ஸிங்க்கை (சுமாராக லிட்டருக்கு 6·5 கி.) $2NH_2SO_4$-ல் கரைக்கவும். கரைசலை ஒரு லிட்டர் அளவுக் குடுவைக்கு மாற்றிக் கோடு வரும்வரை நீர்விட்டு நிரப்பிக் குலுக்கவும்.

இரண்டு கரைசல்களின் தர அளவுகளையும் நாகத்துக்குப் பொருந்தும்படியாக எழுதலாம். எடுத்துக்காட்டாக, $T_{ZnSO_4/Zn}$ அளவைக் காண்பதற்கு எடுத்துக்கொண்ட உலோக நாகத்தின் எடையை, அதிலிருந்து தயார்செய்த $ZnSO_4$ கரைசலின் பருமனைக்கொண்டு வகுக்கவேண்டும். தரம் பார்க்கையில் செயல் படும் வினையிலிருந்து $K_4[Fe(CN)_6]$-ன் தரஅளவைக் கணக்கிடலாம் (துல்லியமான அளவு எடையுள்ள $K_4[Fe(CN)_6]$ஐ எடுத்திருந்தால்). அல்லது தரம் பார்க்கப் பயன்படுத்தப்படும் நாகத்தின் எடையைக் கிராம் மதிப்பில் வைத்து, $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலின் பருமனால் வகுத்தால் கிடைக்கும் ($ZnSO_4$ கொண்டு தரம் பார்த்து அளவறியும்பொழுது[1]).

வழிமுறை : 250 மி.லி. அளவுக் குடுவையில் நீரைவிட்டுக் கரைத்தால், சுமாராக 0·1 *M* கரைசலைக் கொடுக்கும் $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ உப்பைத் துல்லியமாக நிறுத்தெடுக்கவும். வசதியான பருமனில், அதாவது, 25 மி.லிட்டரில், 50மி.லி. நீரைச் சேர்த்து, 2கி. $(NH_4)_2SO_4$ ஐயும் சேர்த்து, $6NH_2SO_4$-ல் 20மி.லி. சேர்த்து, இரண்டு மூன்று துளிகள் $K_3[Fe(CN)_6]$ கரைசலையும்[2] சேர்த்து, அடர்

1 எடுத்துக்காட்டாக, $T_{ZnSO_4/Zn} = 0·006480$ கி./மி.லி. ஆனால், தரம் பார்த்தலுக்குத் தேவையான கரைசலின் பருமன் 28 மி.லி. ஆனால், இப் பருமனிலுள்ள மொத்த ஸிங்கின் எடை 0·006480×28·00 கி. ஆகும். தரம் பார்க்கையில் தேவைப்பட்ட $K_4[Fe(CN)_6]$இன் பருமனால் இதை வகுத்தால் நாகத்திற்கு உள்ள அதன் தரஅளவு கிடைக்கும.

2 CO_2 இல்லாத, 1% $K_3[Fe(CN)_6]$ கரைசல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அதை கறுப்பு நிறக்கண்ணாடிக் குடுவையில் வைக்கவேண்டும்.

கந்தக அமிலத்தில் கரைத்த 1% டைஃபீனைல் அமீன் கரைசலையும் மூன்று துளிகள் சேர்க்கவும். சிறிது நேரங்கழித்துக் கரைசலில் நீலநிறம் உண்டானவுடன், சுமாராக 0·05*M* $K_4[Fe(CN)_6]$ அளவறி கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். கரைசல் சுமாராக 1-2 மி.லி, வரை அதிகமாகத் தரம் பார்க்கும்வரை, தொடர்ந்து தரம் பார்க்கவும் (மஞ்சள்-பச்சை நிறம் வரும்வரை).

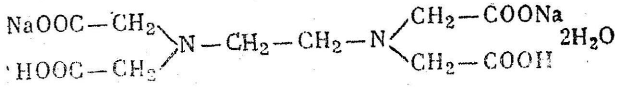
இப்பொழுது, உபரியாகவுள்ள, $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலை, மெதுவாக, அளவறி $ZnSO_4$ கரைசலைக் கொண்டு, கடைசித்துளி சேர்க்கையில் திடீரென நிறமாற்றமடையும்வரை தரம் பார்க்கவும். சரியாகத் தரம் பார்த்தலை மீண்டும் இரண்டு மூன்று முறை செய்து, சராசரி மதிப்பைக் காணவும். தரம் பார்க்கையில் பயன் பட்ட $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலின் பருமனுக்கு, 0·05 மி.லி. பருமனளவு நிலைகாட்டித் திருத்தம்செய்யவும் (மூன்று துளிகள் நிலைகாட்டிக்குச் சமம்).

கணக்கிடல் ; தர அளவு $T_{K_4[Fe(CN_6)]Zn}$ = 0·004912 கி./மி.லி. கொண்ட $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலில் 34 மி.லி. ஐ, 25 மி.லி. Zn உப்புக் கரைசலுடன் முதலில் சேர்த்ததாகக் கொள்வோம். எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கையில் உபரியாகவுள்ள $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலுக்குத் தரஅளவு $T_{ZnSO_4/Zn}$ = 0·006480 கி./மி.லி. உள்ள ZnS $_4$ கரைசலில் 1·25 மி.லி. தேவைப்பட்டது எனக் கொள்வோம். எடுத்துக்கொண்ட $[K_4Fe(CN_6)]$ கரைசலுக்குத் திருத்தம் செய்த பிறகு 34·05 மி.லி. கிடைக்கும். இதற்குப் பொருத்தமான அளவு 34·05 × 0·004912 = 0·1673 கி நாகம் ஆகும். இருப்பினும், 1·25 × 0·006480 = 0·0081கி. நாகம் எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கையில் கரைசலுடன் சேர்க்கப்பட்டது. ஆகவே, 25·00 மி.லி. நாக உப்புக் கரைசலில் 0·1673 — 0·0081 = 0·1592 கி. நாகம் உள்ளது. மொத்தமாக (250 மி.லி. கரைசல்) எடுத்துக்கொண்ட அளவில் உள்ளது 1·592 கி. நாகம் ஆகும். எடுத்துக்கொண்ட மாதிரியில் இஃது எந்த சதவீத்திலுள்ளது எனக் கணக்கிடவேண்டும்.

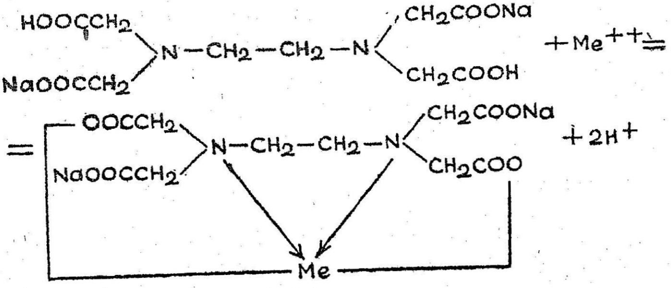
116. நீரின் மொத்த வன்மைத் தன்மையை, அணைவுச் சேர்மங் கொண்டு அளவிடல் (Complexometric Determination of the Total Hardness of Water)

முன்னே 105ஆவது பிரிவில் சொல்லியபடி, அண்மையில் பல வகையான எதிர் அயனிகளைப் பருமனறி பகுப்பாய்வு செய்யும் பொருட்டுச் சில அங்கக வினைப் பொருள்களை 'காம்பிளக்ஸோன்கள்' என்னும் பெயரில் புது மாதிரியாகப் பயன்படுத்து

கிறார்கள். காம்பிளக்ஸோன்கள் என்பன சில அமினோபாலிகார்பாக்ஸி அமிலங்களும் அவற்றின் உப்புகளும் ஆகும். பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படும் ஒரு வினைப்பொருளுக்கு டிரைலான்-B எனப்பெயர். அதன் வேதிப்பெயர் எத்திலீன்டைஅமீன் டெட்ரா அசட்டிக் அமிலத்தின் ஈரணு சோடிய உப்பாகும். (EDTA) டிரைலான்-B-ன் உள்ளமைப்பாவது:



வேறு பல காம்பிளக்ஸோன்களைப் போலவே, டிரைலான்-B உம் பல உலோகங்களுடன் நிலைத்திருக்கக் கூடியதும், நீரில் கரையக்கூடியதுமான உட்புற அணைவு உப்புகளைக் கொடுக்கும் COOH தொகுதியிலுள்ள H அணுக்களை உலோக அணுக்கள் இடப்பெயர்ச்சி செய்து, நைட்ரஜன் அணுக்களுடன் ஈதல் பிணைப்புக் கொள்கின்றன. கீழ்க்கண்ட உள்ளமைப்பு வாய்பாடு இதைக் காட்டும்.



இவ் வணைவுகளின் மிகக் குறைந்த நிலையில்லாமை மாறிலிகளைக் (10^{-9} — 10^{-26}) கொண்டு பார்க்கையில் உட்புற அணைவு உப்புகளின் நிலைப்புத் தன்மை மிக அதிகமெனத் தோன்றுகிறது. குறிப்பாக, Ca^{++} அயனி அணைவின் $K_{inst} = 2{\cdot}7 \times 10^{-11}$ மற்றும் Mg^{++} அயனியின் $K_{inst} = 2 \times 10^{-9}$ ஆகும்.

CaC_2O_4 அல்லது $BaSO_4$ வீழ்படிவுகளுடன் டிரைலான்-B அடர் கரைசலைச் சேர்த்து, அதன் அணைவு உண்டாக்கும் திறனை எளிதில் வெளிக்காட்டலாம். இவ் வீழ்படிவுகள் கரைந்துவிடுகின்றன. இதற்குக் காரணம் வருமாறு: இவ் வீழ்படிவுகளிலுள்ள எதிர் அயனிகள் இவ் வினைப்பொருளுடன்கூடி அணைவுச் சேர்மங்களாக மாறுவதால், கரைசலில் இவ் வயனிகளின்

அடர்வுகள் மிகமிகக் குறைந்து விடுகின்றன. அதனால் கரைசலில் அயனிகளின் அடர்வுப் பெருக்கங்களின் அதாவது $[Ca^{++}]$ $[C_2O_4^{--}]$ மற்றும் $[Ba^{++}]$ $[SO_4^{--}]$ மதிப்புகள் அவற்றிற்குப் பொருத்தமான அயனிப் பெருக்கங்களின் மதிப்புகளை எட்டுவதில்லை. டிரைலான்-B ன் வாய்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டபடி காட்டினால், $Na_2[H_2EDTA]$, அது $BaSO_4$ உடன் செயல்படுவதைக் கீழ்க் கண்டபடி காட்டலாம்.

$$BaSO_4 + Na_2[H_2EDTA] \rightleftharpoons Na_2[BaEDTA] + H_2SO_4.$$

வீழ்படிவுகள் காரக் கரைசல்களில்தான் கரைக்கப்பட வேண்டுமென்பதை நினைவில் வைக்கவேண்டும். எடுத்துக் காட்டாக, NH_4OH இருக்கையில் கரைக்கவேண்டும். கரைசல்களை அமிலத்துவமாக்கினால், அணைவுகள் சிதைந்து, $BaSO_4$ அல்லது CaC_2O_4 வீழ்படிவுகளாகத் தங்கும். மேற்குறித்த சமன்பாட்டின் படி பார்த்தால் டிரைலான்-B உடன் அணைவுகள் உண்டாகும் பொழுது கரைசலில் அமிலம் உண்டாவது தெரிகிறது. அதனால், H^+ அயனிகள் OH^- அயனிகளுடன் சேர்ந்துவிடுமாகையால், சமநிலை வலப்புறம் சாய்ந்து அணைவு உண்டாகும் சூழ்நிலை உருவாகும். மாறாக, கரைசலில் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் வினையின் சமநிலை இடப்புறம் சாய்ந்து, அணைவு சிதைந்துவிடும். டிரைலான்-B உடன் எந்த உலோகம் சேர்ந்து கிடைக்கும் அணைவாயினும் இவ் விளக்கம் பொருந்தும். அமோனிய தாங்கல் கலவை ($NH_4Cl + NH_4OH$ கலவை) யைப்போல் ஒரு வீரியக் குறைவான காரக் கரைசல் ($pH = 8 - 10$), இவ் வினைகளுக்கு மிகவும் பொருத்தமான ஊடகமாகும்.

டிரைலான்-Bஉம் இன்னும் இதைப் போன்ற மற்ற காம்பிளெக்ஸோன்களும் பகுப்பாய்வில் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ராக்ஸிகுயினோலின் கொண்டு எதிர் அயனிகளைப் பிரிக்கும்பொழுதும், மின்வேதி முறைகளில் பகுப்பாய்வு செய்யும்பொழுதும் இவை மறைக்கும் பொருள்களாகப் பயன்படுகின்றன. ஆயினும், அதன் மிக முக்கியமான பயனை, எதிர் அயனிகளைப் பருமனறி பகுப்பாய்வு அளவீடுகளில் காணலாம். இதற்கு முக்கியமான எடுத்துக்காட்டாக, அணைவுச் சேர்மங்களைக்கொண்டு நீரின் மொத்த வன்மைத்தன்மையை அளவிடும்முறை கீழே தரப்பட்டிருக்கிறது. அதாவது, நீரிலுள்ள மொத்த கால்சிய, மக்னீஷிய அளவைக் காண்பதாகும். அமிலத்தைக் கொண்டு அளவிடும் முறையைவிட இம்முறை மிகவும் வசதியானது. திட்பமுடையதுங்கூட. இம் முறையில், நீரில் அமோனியத் தாங்கல் கலவையைச் சேர்த்துக் காரக் குணமுள்ள கரைசலை உண்டாக்கி, அளவறி டிரைலான்-B கரைசலைக்

கொண்டு தரம் பார்க்க வேண்டும். வழக்கமான நிலைகாட்டியின் பெயர் எரிக்ரோம்-கருப்பு - Tஎன்பதாகும்.

இந்த நிலைகாட்டி Ca^{++} அயனிகளுடனும் Mg^{++} அயனிகளுடனும் பழுப்புச் சிவப்பு நிறமுள்ளதும் நீரிற்கரையக்கூடியதுமான வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கும்.[1] இவ் வணைவுகள் நிலைப்புத் தன்மை குறைந்தவை. அதாவது, அதே உலோகங்கள் டிரைலான்–B உடன் சேர்ந்து கிடைக்கும் அணைவுகளின் நிலையில்லாமை மாறிலிகளின் மதிப்புகளைவிட, இவ் வணைவுகளின் நிலையில்லாமை மாறிலிகளின் மதிப்பு மிக அதிகமாகும்[2].

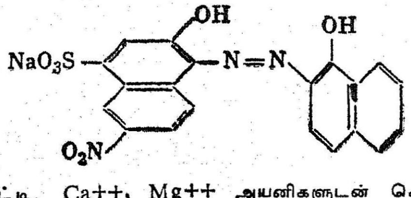
பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய நீரில் இந் நிலைகாட்டியைச் சேர்த்தால், Ca^{++} மற்றும் Mg^{++} அயனிகளுடன் அஃது அணைவுகளைக் கொடுக்கும். கரைசலின் நிறம் பழுப்புச் சிவப்பாக மாறும். நீரை, டிரைலான்–B உடன் தரம் பார்த்தால், டிரைலான்–B உடன் நிலைப்புத் தன்மையுள்ள அணைவு உண்டாகும் காரணத்தால் கரைசலிலுள்ள Ca^{++} மற்றும் Mg^{++} அயனிகள் நீக்கப்பட்டு, நிலைகாட்டியுடன் சேர்ந்து உண்டாகிய அணைவுகள் சிதைந்துவிடும். நிலைகாட்டியின் நேர் அயனி கரைசலில் நிற்கும். சமான நிலையில், நிலைகாட்டியின் நேர் அயனிகள் குவிந்துவிடுவதால், கரைசலின் பழுப்பு சிவப்பு நிறம் நீலநிறமாக மாறும். நிலைகாட்டியை H_2R எனக் குறித்தால், தரம் பார்க்கையில் கரைசலில் நிகழும் மாற்றங்கள் முழுவதையும் கீழ்க்கண்டபடி காட்டலாம்.

$$\underset{\text{கருப்பு}}{H_2R} \rightleftharpoons 2H^+ + \underset{\text{நீலம்}}{R^{--}}$$

$$Ca^{++} + \underset{\text{நீலம்}}{R^{--}} \rightleftharpoons \underset{\text{பழுப்பு சிவப்பு}}{CaR} \quad (pH = 8 - 10)$$

$$\underset{\text{பழுப்பு சிவப்பு}}{CaR} + \underset{\text{நிறமற்றது}}{Na_2[H_2EDTA]} \longrightarrow \underset{\text{நிறமற்றது}}{Na_2[CaEDTA]} + \underset{\text{நீலம்}}{R^{--}} + 2H^+ \quad (pH = 8-10)$$

1 இந் நிலைகாட்டியின் மற்றொரு பெயர் குரோமோஜென் கருப்பு – ஸ்பெஷல் ET–00 ஆகும். அதன் உள்ளமைப்பு வருமாறு:



2 இந் நிலைகாட்டி, Ca^{++}, Mg^{++} அயனிகளுடன் கொடுக்கும் அணைவுகளின் நிலையில்லாமை மாறிலிகளின் மதிப்புகள் முறையே 3.9×10^{-6} மற்றும் $\times 10^{-7}$ ஆகும்.

எரியோகுரோம் கருப்பு-T என்னும் நிலைகாட்டியைக் கரைசலாகவும்[1], திட்நிலையிலும் பயன்படுத்தலாம் (கரைசல் நிலைப்புத் தன்மை குறைந்தது). திடநிலையில் பயன்படுத்தும்பொழுது சுமாராக 1:200 என்ற விகிதத்தில் NaCl அல்லது KClஐ நிரப்பும் பொருளாகப் பயன்படுத்தவும். கலவையைக் கல்வத்தில் நன்கு பொடி செய்து, தரம் பார்ப்பதற்கு முன்னே கரைசலில் சுமார் 20–30 மி.கி. அளவு சேர்க்கவேண்டும்.

அளவறி டிரைலான்-B கரைசல்களைப் பெறப் பல அடர்வுகளில் பயன்படுத்துகிறார்கள். 0·1 *N*, 0·05 *N* மற்றும் 0·01 *N* ஆகியவை. அதன் மூலக்கூறெடை எண் 372·3 ஆகும். கி. சமான எடை 186·1 கி. ஆகும். ஆகவே. 1 லிட்டர் 0·1 *N* கரைசலைத் தயாரிக்க 18·6 கி. நிறுத்தெடுக்க வேண்டும். 0·05 *N* தயாரிக்க 9·3 கி. நிறுத்தெடுக்கவேண்டும். துல்லியமாகத் தெரிந்த அடர்வுடைய Ca^{++} அல்லது Mg^{++} உப்புக் கரைசலுடன் இக் கரைசலை அளவறியவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, ஃபிக்ஸனலிலிருந்து தயாரித்த 0·01 மக்னீஷியம் சல்ஃபைட்டுக் கரைசலைப் பயன்படுத்தலாம். இம் முறையில் நீரின் வன்மைத் தன்மையை அளவிடுகையில் Cu^{++}, Zn^{++} மற்றும் Mn^{++} அயனிகள் குறுக்கிடும். 1·5—2% Na_2S கரைசலில் 1 மி.லி. சேர்த்தால், Cu^{++} மற்றும் Zn^{++} அயனிகளை விலக்கலாம், பிறகு கரைசலை டிரைலான்–B உடன் தரம் பார்க்கவேண்டும். வீழ்படிவான சல்ஃபைடுகளை வடிகட்டி நீக்காமல் எப்பொழுதும்போல் தரம் பார்க்க வேண்டும். நீரில் மங்கனீஸ் இருந்தால், வினைபொருள்களைச் சேர்ப்பதற்கு முன்னால், 1% ஹைட்ராக்ஸைல் அமீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு கரைசலில் 5 துளிகளைச் சேர்க்கவும் (வாயுமண்டல ஆக்ஸிஜனால் Mn^{++} அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையாமலிருக்க இப்படிச் செய்யவேண்டும். தொடர்ந்து அளவிடப்படும் வன்மைத் தன்மையின் அளவிடு முறையில் இந்த ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட வினைபொருள்கள்தான் குறுக்கிடுகின்றன).

வழிமுறை:— தரம் பார்க்கையில் 0·1*N* டிரைலான்-B கரைசலில் 5 மி.லி. அல்லது 0·05*N* கரைசலில் 10 மி.லி. பருமனளவுக்குமேல் தேவைப்படாதவாறு, சுமார் 0·5 மி.கி. சமான எடையளவு Ca^{++} அல்லது Mg^{++} அயனிகளைக் கொண்ட பருமனளவு நீரைப் பிப்பெட்டுமூலம் அளந்தெடுக்கவும் இம் மாதிரிக் கரைசலைக் காய்ச்சி வடித்த நீரைவிட்டு 100 மி.லிட்டருக்கு நீர்க்கவும். பிறகு சுமார், 5 மி.லி. அமோனியத் தாங்கல்

[1] 0·5 கி. எரியோகுரோம் கருப்பு–Tஐ 10 மி. லி. அமோனியத் தாங்கல் கலவையில் கரைத்து, ஈதைல் ஆல்கஹால் கொண்டு 100 மி. லிட்டருக்கு நீர்க்கவும். இக் கரைசல் சுமார் 10 நாட்களுக்குமேல் நிலைத்திருக்காது.

கலவையைச் சேர்க்கவும்.[1] 7 அல்லது 8 துளி நிலைகாட்டியைச் சேர்த்து (அல்லது NaCl, KCl உடன் கலந்த கலவையில் 20-30 மி.கி. எடையை ஒரு துடுப்புக்கொண்டு எடுத்துக் கரைசலுடன் கலந்து கரையும்வரை நன்கு கலக்கவும்). பழுப்புச் சிவப்புநிறம் நீலமாக மாறும்வரை அளவறி டிரைலான்-B கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும். தரம் பார்த்து முடியும்பொழுது டிரைலான்-Bஐத் துளித்துளியாகச் சேர்த்துச் சிவப்புநிறச் சாயம் முற்றிலும் நீங்குவதற்கு முயலவும். முடிவு நிலையில் சந்தேகமிருந்தால், காட்சிப் பதிவு ஒரு துளி கரைசலைச் சேர்க்கவும். நிறமாற்றமேற்பட்டால் முடிவு நிலையை எட்டவில்லை எனப் பொருள்படும்.

கணக்கிடல்: ஒரு லிட்டரில் உள்ள கால்ஸியம், மக்னீஷியம் ஆகியவற்றின் அளவை மி.கி. சமான அளவில் குறித்து நீரில் வன்மைத்தன்மையைக் குறிப்பது வழக்கம் என 73ஆவது பிரிவில் கண்டோம். டிரைலான்-B கரைசலின் N-அளவு N எனக் கொண்டால், அக் கரைசலில் 1 மி.லி. பருமனுக்குப் பொருத்தமாகப் பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்ட நீரின் மொத்த பருமனில் உள்ள இவ் வுலோக அயனிகளின் N மி.கி. சமான எடையளவாகும். ஒரு லிட்டர் நீரில் உள்ள அளவைக் கணக்கிட்டு மொத்த வன்மைத் தன்மையை மி.கி. சமான எடையில் காணலாம்.

கேள்விகளும்—உத்திக்கணக்குகளும்
(பிரிவுகள் 105 முதல் — 116 வரை)

1. பருமனறி பகுப்பாய்வில் பயன்படக் குறிப்பிட்ட வீழ்படிவாகும் வினை எந்தெந்தக் கட்டுப்பாடுகளுக்கு உட்பட்டிருக்க வேண்டும்?

2. 0·1N $AgNO_3$ கரைசலையும் 0·N NH_4CNS கரைசலையும் ($SP_{AgCNS} \approx 10^{-12}$) தரம் பார்க்கையில் கிடைக்கும் விவரங்களைக் கணக்கிட்டுத் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டை வரையவும்.

3, வீழ்படிவாக்கும் முறையில் கிடைக்கும் தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில்உள்ள திருப்பங்களின் எல்லையளவுகளை எந்தெந்தக் காரணிகள் நிர்ணயிக்கின்றன?

4. 0·1 N $CaCl_2$ கரைசல் 0·1 N Na_2SO_4 கரைசலைக் கொண்டு தரம் பார்க்கப்பட்டது. வரைகோட்டில் திருப்பம் தொடங்கும்பொழுது pCa-ன் அளவைக் கணக்கிடவும். சமான நிலையிலும், வினையின் முடிவிலும் கணக்கிடவும். $SP_{CaSO_4} = 6 \times 10^{-5}$ எனக் கொள்ளவும்.

[1] 100 மி.லி. 20% NH_4Cl கரைசலையும், 100 மி.லி. 20% NH_4OH கரைசலையும் கலந்து, காய்ச்சி வடித்த நீரைவிட்டு லிட்டருக்கு நீர்த்து இக் கலவையைத் தயாரிக்கலாம்.

விடை : மூன்று திருப்பங்களும் 0·01 அளவுக்குள் வேறுபடுகின்றன. ஆதலால் 2·11 அளவில் ஒன்றோடொன்று இணைந்து விடுகின்றன.

5. நிலைகாட்டிகளில்லாமல் குளோரைடுகள், புரோமைடுகள் ஆகியவற்றை $AgNO_3$ உடன் தரம் பார்ப்பதன் தத்துவமென்ன?

6. $AgNO_3$-ன் குளோரைடுகளைத் தரம் பார்க்கையில் K_2CrO_4 எவ்வாறு நிலைகாட்டியாகச் செயல்படுகிறது?

7. Cl^- அயனிகளும் I^- அயனிகளும் உள்ள கரைசலுடன் $AgNO_3$ கரைசல் சேர்க்கப்பட்டது. AgCl ($SP \approx 10^{-10}$) அல்லது AgI ($SP \approx 10^{-16}$) ஆகிய இரண்டில் எந்த உப்பு முதலில் வீழ்படிவடையும்? தொடக்கத்தில் இரண்டு நேர் அயனிகளின் அடர்வுகளும் 0·01 கி. அயனி/லிட்டர் எனக்கொண்டால், இரண்டாவது நேர் அயனி வீழ்படிவடையத் தொடங்கும்பொழுது முதலில் வீழ்படிவடையத் தொடங்கும் நேர் அயனியின் அடர்வு என்ன?

விடை : 10^{-8} கி. அயனி/லிட்டர்.

8. 1 கி. அ/லிட்டர் Ba^{++} அயனி 0·01 கி. அ/லிட்டர் Ca^{++} அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலில் ஒரு $(NH_4)_2C_2O_4$ கரைசல் சேர்க்கப்பட்டது. இரண்டு எதிர் அயனிகளில் முதலில் வீழ்படிவடைவது எது? மற்ற எதிர் அயனி வீழ்படிவடையத் தொடங்கும் பொழுது முதலில் வீழ்படிவடையும் எதிர் அயனி எத்தனைச் சதவீதம் வீழ்படிவடைந்திருக்கும்?

விடை : Ba^{++}, 38%

9. 0·1 N $AgNO_3$ ஐ 0·1 N குளோரைடு கரைசலுடன் தரம் பார்க்கையில், Ag_2CrO_4 வீழ்படிவடையத் தொடங்கும் நிலை, தரம் பார்க்கும் வரைகோட்டில் திருப்பத்திற்கு வெளியே இல்லாமல் இருக்க, CrO_4^{--} அயனிகளின் அடர்வு எந்த எல்லை அளவுக்குள் மாறுபடும்?

விடை : 9×10^{-4} முதல் 0·9 கி. அயனி/லிட்டர் வரை

10. மோர் முறையில் சில்வரை அளவிடும்பொழுது எந்த வரிசையில் தரம் பார்க்கவேண்டும்?

11. மோர் முறையைப் பயன்படுத்துவதற்குரிய கட்டுப்பாடுகள் யாவை?

12. ஸில்வரை அளவிடும் தயோசயனேட் முறையின் தத்துவம் என்ன? எந்த நிலைகாட்டி பயன்படும்? தயோசயனேட்டுக்

கொண்டு தரம் பார்த்தலை அமிலக் கரைசலில் ஏன் செய்ய வேண்டும்?

13. வீழ்படிவாக்கும் முறையில் தரம் பார்க்கும்பொழுது புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி விளைவால் உண்டாகும் சிக்கல்கள் யாவை? காரக் கரைசலில், Fe+++, Cu++ மற்றும் இவை போன்ற அயனிகளின் உப்புகளைத் தரம் பார்த்து அளவீடு செய்தல் முடியாது என்பதற்குக் காரணத்தை விளக்கு.

14. குளோரைடு கரைசலை $AgNO_3$ உடன் தரம் பார்க்கும் பொழுது AgCl-ன் மின்னேற்றம் எப்படி மாறுபடுகிறது? தரம் பார்க்கும் வரிசையை மாற்றியமைத்தால் அஃது எப்படி மாறும்?மின்சுமை மாய்நிலை என்றால் என்ன?

15. 'தெளிந்த நிலைத்' தரம் பார்த்தலின் தத்துவமென்ன? நடைமுறையில் எந்தெந்த அயனிகள் இம் முறையால் அளவிடப் படுகின்றன?

16. பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைகாட்டிகள் செயல்படும் விதம் என்ன? எடுத்துக்காட்டுகளைக் கொடுத்து விடையை விளக்கவும்.

17. இயோசின் நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தி ஏன் குளோரைடுகளைத் தரம் பார்க்கக்கூடாது? பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைகாட்டிகளைக் கொண்டு தரம் பார்க்கையில் கரைசலின் pH மதிப்பின் முக்கியத்துவம் என்ன?

18. குளோரைடுகளை மெர்க்குரஸ் சேர்மங்களைக் கொண்டு அளவிடும் முறையின் தத்துவமென்ன? இம் முறையில் பயன்படும் நிலைகாட்டிகள் யாவை?

19. மெர்க்குரிக் சேர்மங்கள் கொண்டு குளோரைடுகளை அளவிடும் முறையின் தத்துவமென்ன? இம் முறையில் பயன்படும் நிலைகாட்டிகள் யாவை?

20. $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலுடன் தரம் பார்த்து நாகத்தை அளவிடுகையில் டைஃபீனைல் அமீன் நிலைகாட்டியின் பங்கு என்ன? தரம் பார்க்கும் முறையை விவரித்து முடிவைக் கணக்கிடுதலையும் விளக்கவும்.

21. கீழ்க்கண்டவற்றிற்கு 0·05605 *N* $AgNO_3$ கரைசலின் தர அளவு எவ்வளவு? (a) Cl_2 ; (b) NaCl.

விடை : (a) 0·001987 கி/மி.லி. ; (b) 0·03276 கி/மி.லி.

22. 0·3000 கி. எடையுள்ள உலோகக் கலவையை HNO_3-ல் கரைத்துக் கிடைத்த கரைசலுக்கு 0·1000 *N* NH_4CNS கரை

சலில் 23·80 மி.லி. தேவைப்பட்டது. எனில், உலோகக் கலவையில் உள்ள வெள்ளியின் சதவீதமென்ன?

விடை : 85·63%

23. 25 மி.லி. கரைசலைத் தரம் பார்க்கையில் 34·00 மி.லி. 0·1050 *N* $AgNO_3$ தேவைப்பட்டதெனில், 250 மி.லி. கரைசலிலுள்ள KCl எடை என்ன?

விடை : 2·662 கி.

24. NH_4Cl கரைசல் தரம் பார்க்கும்பொழுது 30 மி.லி. $AgNO_3$ கரைசல் தேவைப்பட்டது. $AgNO_3$-ன் குளோரின் தர அளவு = 0·003512 கி.மி.லி. ஆனால், NH_4Cl கரைசலில் உள்ள குளோரின் எடை என்ன?

விடை : 0·1054 கி.

25. 0·1020 *N* $AgNO_3$-ல் 40·00மிலி. உடன் 25 மி.லி. $BaCl_2$ஐச் சேர்த்து எஞ்சியதைத் தரம் பார்க்கையில் 15 மி.லி. 0·0980 *N* NH_3CNS கரைசல் தேவைப்பட்டது. எனில், 250மி.லி. கரைசலில் உள்ள $BaCl_2$ எடை என்ன?

விடை : 2·714 கி.

26. காம்பிளக்ஸோன்கள் என்றால் என்ன? அவை எதற்குப் பயன்படுகின்றன?

27. டிரைலான்–B உதவிகொண்டு நீரின் மொத்த வன்மைத் தன்மையை எவ்வாறு காண்பது? இவ் வளவீட்டில் pH-ன் முக்கியத்துவமென்ன? விடையை விவரமாகக் கொடுக்கவும்.

9. நிற அளவியல்

(Colorimetry)

117. இம் முறையின் தத்துவம் (The Principle of the Method)

பகுப்பாய்வு முறைகளில், மிகச் சிறு அளவில் மாசுகளாக உள்ள பொருள்களை அளவிட வேண்டிய அவசியம் அடிக்கடி ஏற்படும். எடுத்துக்காட்டாக, உலோகங்களிலுள்ள மாசுகளை. தொழில்துறையில், ஒரு சதவீதத்தில் ஆயிரத்தில் ஒரு பங்கு இருப்பினும் அதை அளந்தறிய வேண்டும். அதேபோன்று, சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் மாசுப்பொருளாக அயர்ன் அல்லது குளோரின் அளவு ஒரு சதவீதத்தில் பத்தாயிரத்தில் ஒரு பங்குக்கும் குறைவாக உள்ளதையும் அளந்தறியவேண்டும்.

இவ்வளவு சிறிய அளவுகளை, பருமனறிமுறைகளாலும் எடையறி முறைகளாலும் காணமுடியாது. ஏனெனில், கரைசலில் மாசுப்பொருள்களின் அடர்வு கணிசமாக இருப்பதற்கு மிகமிக அதிகஅளவு முதற்பொருளை ஆய்வுக்கு எடுத்துக்கொள்ள வேண்டியதாகிவிடும். இவ் வேளைகளில் சிறப்புப் பண்புடைய முறைகளைக் கொண்டு, பகுப்பாய்வு செய்வது வழக்கம். அவ்வகை முறைகளில் ஒன்று நிறஅளவியலாகும்.

நிற அளவியல் வழியாக அளவீடு செய்யும்பொழுது தனிமத்தின் (அல்லது அயனி) அளவு அத் தனிமத்தினுடைய நிறமுள்ள சேர்மக்கரைசலின் நிறச்சாயலின் முனைப்பிலிருந்து அளவிடப்படும். நிறம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு முனைப்பாக உள்ளதோ அவ்வளவுக் கவ்வளவு கரைசலில் தனிமத்தின் அடர்வு உயர்ந்திருக்கும். முழுதும் ஒத்த சூழ்நிலைகளைக் கொண்டதும், நிறத்தையுடைய அதே சேர்மத்தைக் கொண்டதும் அதே நிறச் சாயல் முனைப் புள்ளதுமான இரண்டு கரைசல்கள் இருப்பின், கொடுக்கப்பட் டிருக்கும். தனிமத்தின் அடர்வு இரு கரைசல்களிலும் சமம் எனக் கொள்ளவும். ஆகவே, அளவிடப்படவேண்டிய தனிமத்தைத்

துல்லியமாகத் தெரிந்த அளவில் கொண்ட கரைசலை அளவறி கரைசல் எனக் கொண்டு, அதன் நிறத்திற்குச் சமமாக அளவறிய வேண்டிய கரைசலின் நிறத்தை நீர்த்தலின் வழியாக மாற்றினால், இரு கரைசல்களின் அடர்வுகளும் சமமாக்கப் பட்டிருக்கின்றன எனக் கொள்ளலாம். ஒரு கரைசலை எந்த அளவுக்கு நீர்த்தால் இந் நிலையை எட்டமுடியுமெனக் கண்டால் அளவறி கரைசலின் அடர்விலிருந்து, அக் கரைசலின் அடர்வைக் கணக்கிட்டுவிடலாம்.

நிறஅளவியல் வழியாக அளவீடு செய்தல் என்பது, அளவிடப் படவேண்டிய கரைசலின் நிறத்தையும் அளவறி கரைசலின் நிறத்தையும் ஒத்துப் பார்ப்பதுதான் என்ற முடிவு தெரியும் (இப்படி ஒத்துப்பார்ப்பது நீர்த்தல் முறையைத் தவிர வேறு வழிகளிலும் செய்யலாம்).

அழுத்தமான நிறமுடைய மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் (MnO_4^-, CrO_4^{--} போன்றவை) உண்டாவதால் சில வேளைகளில் பொருளை நீரில் கரைத்தவுடன் நிறமுள்ள கரைசல் உண்டாகும். ஆயினும், அளவிடப்படவேண்டிய அயனி அல்லது தனிமத்துடன் வேதிமுறையில் சில வினைப்பொருள்கள் செயல்படுவதால், பல வேளைகளில் கரைசல் நிறம் பெற்றுவிடும். எடுத்துக்காட்டாக, அயர்னை நிறஅளவியல் வழியாக அளவிடும்பொழுது அளவிட வேண்டிய கரைசலுடன் NH_4CNS கரைசலைச் சேர்க்கவும். இவ் வினைப்பொருள் Fe^{+++} அயனிகளுடன் சேர்ந்து இரத்தச் சிவப்பு நிறமுடைய $Fe(CNS)_3$ சேர்மத்தைக் கொடுக்கும். H_2O_2 சேர்த்து டைட்டேனியத்தை அளவிடலாம். $[TiO(H_2O_2)]SO_4$ என்ற டைட்டேனியம் பெர்ஆக்சைடு சேர்மம்[1] உண்டாவதால் மஞ்சள் கலந்த ஆரஞ்சு நிறத்தைக் கரைசலுக்குக் கொடுக்கும்.

கரைசலில் அளவிடப்படவேண்டிய அயனி நிறமுள்ளதாகவும் ஆனால், அது மங்கலாக இருப்பின், வினைப் பொருள்களைச் சேர்த்துக் கரைசலுக்கு நிறம் உண்டாகும்படி செய்ய வேண்டியதாகவும் இருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, காப்பர் உப்புகள் நிறமுள்ளவையாயினும் இந் நிறம் மிக மங்கலானது. ஆகவே, காப்பரை நிற அளவியல் வழியாக அளவீடு செய்யும்பொழுது, Cu^{++} அயனிகளை NH_4OH உடன் சேர்த்து மிக அழுத்தமான நீலநிறமுடைய $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ என்ற அணைவு அயனிகளாக மாற்றி அளவீடு செய்வதுதான் பொருத்தமாகும்.

1 இச் சேர்மத்தை பெர்டைட்டானிக அமிலம் என அழைப்பது வழக்கம். இதற்குக் காரணம் அதன் வாய்ப்பாட்டை $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$ எனக் குறிக்கும் வழக்கம் ஆகும்.

மற்ற நிற அளவியல் அளவீடுகளிலும், CNS^- அயனிகள் அமோனியா, பற்பல அங்ககச் சேர்மங்கள் ஆகியவற்றைப் பயன் படுத்தி, உலோக எதிர் அயனிகளுடன் செயல்படவிட்டு அழுத்த மான நிறங்களையுடைய அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாக்குவது வழக்கம். அணைவு அயனிகள் அவற்றிலுள்ள தனித்தனி அயனி களாகப் பிரிகையடையுமெனத் தெரியும் (அயனிகளாக அல்லது மூலக்கூறுகளாக). எடுத்துக்காட்டாக, $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அணைவு அயனிகள் கரைசலில் அரைகுறையாகக் கீழ்க்கண்டபடி பிரிகை யடையும்.

$$[Cu(NH_3)_4]^{++} \rightleftharpoons Cu^{++} + 4NH_3$$

ஓர் அணைவு அயனியின் பிரிகையடையும் திறன் அதன் நிலையில்லாமை மாறிலியைப் பொறுத்திருக்குமென நமக்குத் தெரியும். இங்கு, நிலையில்லாமை மாறிலியின் மதிப்பு வருமாறு:

$$\frac{[Cu^{++}(NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{++}} = K_{inst} = 5 \times 10^{-14}$$

நிலையில்லாமை மாறிலியின் மதிப்பு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு குறைவாயுள்ளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு நிலைத்து நிற்கும் தன்மை பெற்றதாகும்.

நிற அளவியல் பகுப்பாய்வுகளில், அணைவு சேர்மங்களின் நிலை இல்லாமை மாறிலிகளின் மதிப்புகள் மிக முக்கியமானவை யாகும். அதன் நிறச்சாயலின் முனைப்புடன்கூட, K_{inst}, மாறிலியின் மதிப்பைப் பொறுத்து நிற்கும் அதன் நிலைப்புத் தன்மையும் ஓர் அணைவு பொருத்தமானதா அல்லவா எனக் காண்பதற்குப் பயன் படும். ஆகவே, K_{ins}. மாறிலியின் மதிப்புக் குறைவாயுள்ள அணைவுகளுக்கு, அயனியை முழுவதும் அணைவாக மாற்றுவதற்கு, சிறு அளவு வினைப் பொருளை உபரியாகப் பயன்படுத்தினாலும் போதும் எனத் தெரிகிறது. அதாவது, மேலும் வினைப் பொருளைச் சேர்த்தால் நிறச்சாயல் மாற்றமடையாத அளவு. மாறாக, K_{inst} மாறிலியின் மதிப்பு உயர்ந்துள்ள அணைவுகளுக்கு, உபரியாகச் சேர்க்கும் வினைப் பொருளின் அளவுக்குத் தகுந்தபடி கரைசலின் நிறச்சாயல் கூடும். வினைப்பொருளை அளந்தெடுக்க வேண்டிய திட்ப அளவு, அணைவின் K_{inst} மாறலியின் மதிப்பைப் பொறுத் திருப்பது தெரிகிறது. K_{inst} மாறிலியின் மதிப்பு அவ்வளவுக்கவ் வளவு வினைப்பொருளைத் திட்பமுடன் அளந்தெடுக்கவேண்டும்.

K_{inst} மாறிலிகளின் மதிப்புகள் உயர்ந்துள்ள அணைவுகள் வேறொரு காரணத்தினாலும் நிற அளவியலுக்குப் பயன்படா. பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டிய பொருள்களைச் சாதாரணமாக

HCl அல்லது H_2SO_4 போன்ற கரைசல்களில் கரைப்பதால், அக் கரைசல்களிலுள்ள Cl^- அல்லது SO_4^{--} அயனிகள் இவற்றுடன் சேர்ந்து வேறுவகையான அணைவுகளை உண்டாக்குவதற்கும் வாய்ப்புள்ளது. இவ்வகையான மாற்றமேற்படின், கரைசலின் நிறமும் வேறுவகையாக மாறி, அளவீட்டின் முடிவும் பிழை படும். ஆயினும் புதிதாக உருவாகும் அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலியின் மதிப்பு மிகக் குறைவாயிருந்து, அதாவது நன்கு நிலைத்து நிற்கக்கூடிய தன்மை பெற்றிருந்தால் ஓர் அணைவு மற்றொன்றாக மாறுவது எளிதில் நடக்கும் எனத் தெரிகிறது. அதாவது, மூலஅணைவின் K_{inst} மாறிலியின் மதிப்பைவிட இவ் வணைவின் K_{isnt} மாறிலியின் மதிப்புக் குறைவாயிருக்க வேண்டும். ஆகவே, Cl^-, SO_4^{--} போன்ற வேறு அயனிகள் உள்ளமையால் உண்டாகும் சிக்கல்கள், நாம் பயன்படுத்தும் நிறமுள்ள அணைவின் K_{inst} மாறுலியின் மதிப்பு உயரஉயர, அதிகரிக்குமெனத் தெரிகிறது.

நிற அளவியல் பகுப்பாய்வில் அணைவு உண்டாகும் வினைகளைப் பயன்படுத்துகையில், அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலியின் மதிப்பின்மேல் ஆதிக்கம் செலுத்தும் பொருத்தமான ஊட்கத்தைத் தேர்ந்தெடுப்பதும், பயன்படுத்தப்படும் வினைப் பொருள்களின் அடர்வு, கரைசலின் pH அளவு போன்ற கட்டுப் பாடுகளும் மிகவும் முக்கியமாகக் கவனிக்கப்படவேண்டியவை களாகும்.

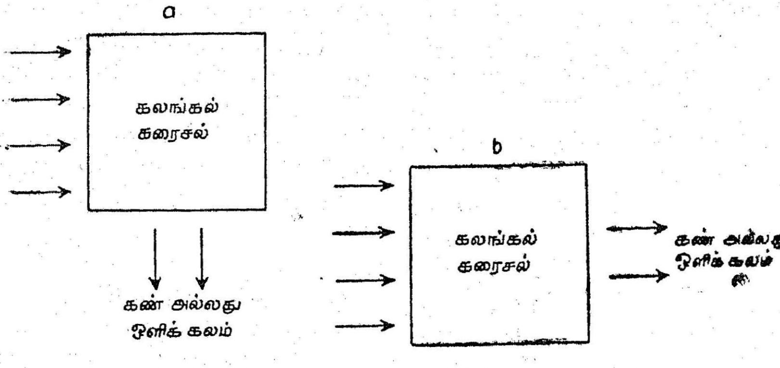
அணைவு உண்டாவதோடுகூட, மற்ற வினைகளான ஆக்ஸிஜ னேற்ற இறக்கம், அங்கத் தொகுப்புப் போன்றவையும் நிற அளவியலில் பயன்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக. மாங்க னீசையும் குரோமியத்தையும் MnO_4^- அயனியாகவும் CrO_4^{--} அயனி யாகவும் மாற்றி, நிற அளவியல் வழியாக அளவீடு செய்யலாம். ஏனெனில், இவ் வயனிகள் நிறமுள்ளவை. NO_2^- அயனிகளுடன் அங்கக வினைப் பொருள்களான நாஃப்த்தலைல் அமீன், சல்ஃபனிலிக் அமிலம் போன்றவை பிரகாசமான சிவப்புநிற அசோ சாயத்தைக் கொடுக்கும் வினைகளைக் கொண்டு நைட்ரைட் அயனிகளை அளவிடலாம். சில வேளைகளில், டைட் டேனியத்தை அளவிடுவதற்கு, $[TiO(H_2O_2)]SO_4$ போன்ற பெர் ஆக்சைடு சேர்மங்கள் உருவாகும் வினைகளைப் பயன்படுத்துவதும் உண்டு.

நிற அளவியல் முறைகள் மட்டுமீறிய கூருணர்வுடைய முறைகளாகும். அதாவது, தனிமங்கள் மிகமிகக் குறைந்த அளவில் இருப்பினும், அவற்றை அளந்தறியக்கூடிய தன்மை

யுடையனவாகும். அத்துடன்கூட அவை மிக எளிமையானதும், எடையறி பகுப்பாய்வு முறைகளையும், சில வேளைகளில் பருமனறி பகுப்பாய்வு முறைகளையும்விட வேகமாகச் செய்யக்கூடிய முறையாகும். இக் காரணங்களால், தொழிற்சாலை மற்றும் ஆராய்ச்சி ஆய்வகங்களில் பரவலாக இம் முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது.

நெஃபிலாமீட்ரிக் முறைகளும், கலங்கல் கொண்டு அளவிடும் முறைகளும், நிறஅளவியல் முறையை ஒத்தவையாகும். இம் முறைகள், நிறஅளவியல் முறைக்கு மாறாக, அரிதிற்கரையும் சேர்மங்கள் உண்டாவதைப் பொறுத்திருக்கின்றன. ஒரு கரைசலிலுள்ள தனிமத்தின் அளவை அக் கரைசலில் உண்டாகும் கலங்கலையும் பொருத்தமான அளவறி கரைசலில் உண்டாகும் கலங்கலையும் ஒப்பிட்டுப் பார்த்துக் கண்டுகொள்ளலாம்.

கலங்கலைக் கொண்டு அளவிடும் முறையில், ஊடுருவிச் செல்லும் வெளிச்சத்தில் கரைசலை வைத்து ஆய்வு செய்வது வழக்கம். அதாவது, கரைசலில் தொங்கிக் கொண்டிருக்கும் திடத்துகள்களினால் வெளிச்சம் மங்கலாகும் அளவைக் கொண்டு அளவிடுவது வழக்கம். இதற்கு மாறாக, நெஃபிலாமீட்ரிக் முறையில், வெளிச்சம் வரும் திசைக்குச் செங்குத்தான திசையில் இருந்து கரைசலை ஆய்வு செய்வது வழக்கம். இங்குத் துகள்கள் ஒளிச் சிதறல் செய்வதைக் கவனிக்கவேண்டும். கீழ்வரும் படத்தில் (படம் 60) இவ்விரு முறைகளுக்குமுள்ள வேறுபாட்டுப் படம்வரைந்து காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 60. (a) நெஃபிலாமீட்ரிக் முறையையும் (b) கலங்கலைக் கொண்ட முறையையும் விளக்கும் படம்.

இம் மூன்று முறைகளின் தத்துவமும் வருமாறு : திரவத்தில் கரைத்த அல்லது தொங்கு நிலையிலுள்ள பொருளின் துகள்கள்

ஒளியைச் சிதறடிக்கும். அல்லது உட்கொள்ளும் அளவை அளந்தறிவதாகும். இம் மூன்று முறைகளுக்கும் ஒரே பெயராக, ஒளி அளவியல்முறை எனக்கூறுவது வழக்கம். இந் நூலில் நிறஅளவியல் மட்டும்தான் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. நிறஅளவியல் அளவீடுகளில், அளவிடவேண்டிய கரைசலின் நிறமும் அளவறிகரைசலின் நிறமும் நேர்பார்வையால் அல்லது ஒளி மின்கலத்தால் ஒத்துப் பார்க்கப்படும். ஒளிமின்கலமென்பது, அதன்மேல் விழும் ஒளிச் சாயலின் முனைப்புக்குத் தகுந்தபடி மின்னாற்றலைக் கொடுக்கும் கலம் ஆகும். இம் முறையில் நிறத்தை அளப்பதென்பது, மின் சுற்றில் பொருத்தப்பட்டிருக்கும் மின்னோட்டங்காட்டியில் முள் நகரும் அளவிலிருந்து கணக்கிடலாமென்பதாகும்.

நேரில் பார்க்கும் நிறஅளவியலுக்கும், ஒளிமின்கல நிறஅளவியலுக்கும், காட்சிப் பதிவுசெய்யும் முறையைக் கொண்டு வேறுபாடு காணமுடியும்.

நேரில்பார்க்கும் நிறஅளவியலில் கிடைக்கும் முடிவுகள் பகுப்பாய்வாளரின் கண்பார்வைத் திறனைப் பொறுத்திருக்கும் (நிற வேறுபாடுகளை நுணுக்கமாகப் பார்க்கக் கூடிய தன்மை). அளவீடுகளின் திட்பத்தை, கண் சோர்வு வெகுவாகப் பாதிக்கும். ஏனெனில், இதனால் கணிசமான அளவு பிழை உண்டாகும். இக் காரணங்களால், நேரில் பார்க்கும் நிறஅளவியலில் உண்டாகும் பிழை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில் அதிகமெனச் சொல்லவேண்டும். அனேகமாக அதன் மதிப்பு 2–5% இருக்கலாம். சில வேளைகளில் 10% ஆகவும் இருக்கும். அளவிடப்படவேண்டிய பொருளின் அளவு மிகக் குறைவாயிருக்கையில், முடிவின் திட்ப அளவின் மதிப்பும், அளவு அதிகமாயிருக்கையில் முடிவின் திட்ப அளவின் மதிப்பும் வெவ்வேறாகவுள்ளது என்பதை நினைவுகொள்ளவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு பொருளில் உள்ள தனிமத்தின் அளவு, 0·0010% அல்லது 0·0011% ஆக இருப்பினும், இவ் வேறுபாட்டை நாம் பொருட்படுத்துவதில்லை. இருப்பினும், இவ்விரண்டு மதிப்புகளும் 10% அளவு வேறுபடுகின்றன.

இதற்கு மாறாக இவ்வாறான ஆய்வுகளில், எடையறி, அல்லது பருமனறி முறைகளைப் பயன்படுத்தினால், இதற்கு மேலும் அதிகமான பிழை கிடைக்கும் (இம் முறைகளைப் பயன்படுத்த முடிந்தால் தான்). இக் காரணங்களால், முன்பு பார்த்த அளவீடுகளில் உள்ளதைப் போலல்லாமல், இம் முறையில் சிறிதளவு மாசுப் பொருள்களால் உண்டாகும் பிழைக்கு வேறு வடிவம் கொடுத்துத்தான் கவனிக்கவேண்டும்.

நேரில் பார்க்கும் நிற அளவியலைவிட, ஒளி மின்கல நிற அளவியல் முறையில் கிடைக்கும் முடிவு அதிக திட்பமுள்ளது தான் என்பதில் ஐயமில்லை. இருப்பினும் அதன் பயன்களுக்கு அளவுக்கு மீறிய முக்கியத்துவம் கொடுக்கக்கூடாது. விரிவாக ஆராயும் பொழுது, ஒளிமின்கலங்களும் புற உண்மைகளை உள்ளபடி காட்டாத தன்மை பெற்றிருப்பது தெரியும். எடுத்துக்காட்டாக, பயன்படும் ஒளியின் நிறமாலைத் தன்மையைப் பொறுத்தும், ஒளிமின் கலத்தின் சோர்வைப் பொறுத்தும், அதன் உணர்வு நுட்பம் அமைந்திருக்கும்.

நேரில் பார்க்கும் நிற அளவியலைவிட, ஒளி மின்கல நிற அளவியல் ஒரு முக்கியமான வகையில் பயனுள்ளதாயிருக்கும். அதாவது, கண் சோர்வுபடுவது இல்லையாதலால், வேகமாக இம் முறையைக் கையாளலாம். மேலும், இம் முறையைத் தானே இயங்கும் உற்பத்திச் சாதனங்களுடன் இணைத்து, நல்ல முடிவைப் பெறலாம்.

118. கரைசல்கள் ஒளி உட்கவர்தலை நிர்ணயிக்கும் விதிகள் (Laws of the Absorption of Light by Solution)

நிற அளவியல் கொண்டு அளவீடு செய்யும் முறைகளைப் பார்ப்பதற்கு முன்னால், நிறமுள்ள கரைசல்கள் ஒளியை உட்கவர்தலை நிர்ணயிக்கும் விதிகளை ஆராயவேண்டும்.

ஒரு பொருளின் சமச் சீரான அடுக்கின்மீது, செறிவு I_o அளவு கொண்ட ஒற்றை நிற ஒளிக்கற்றை விழுமாயின், ஒரு பகுதிப் பொருளிலிருந்து பிரதிபலிக்கும் (ஒளியின் செறிவு I_r); ஒரு பகுதி I_a என்பது உட்கவரப்படும்; ஒரு பகுதி I_t அளவுப் பொருளை ஊடுருவிச் செல்லும். ஆகவே,

$$I_o = I_r + I_a + I_t \tag{1}$$

என்ற முடிவு கிடைக்கும்

பொதுவாக, நிற அளவியலில் பயன்படுத்தப்படும் நீர்க் கரைசல்களில், I_r-ன் மதிப்பு I_a மற்றும் I_t ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைவிடக் குறைவு. அதைப் புறக்கணித்தால் அப்படி ஒன்றும் அதிகமான பிழை உண்டாகாது. ஆகையால், கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$I_o \approx I_a + !_t \tag{2}$$

ஊடகமான நீரைவிட அதிக அளவில் ஒளியை உட்கொள்ளும் நிறமுள்ள பொருளின் அயனிகள் அல்லது மூலக்

கூறுகளை முற்றிலும் பொறுத்து I_0-ன் மதிப்பு அமைந்திருக்கும் (ஊடகங்களாவன : நீர், ஆல்க்கஹால், ஈத்தர் முதலியன).

ஆகவே, கரைசல் வழியாக ஊடுருவிச் செல்லும்பொழுது ஒளி அதன் முனைப்பை அல்லது வலிமையைச் சிறிது இழந்து விடும். ஒளி ஊடுருவிச் செல்லும் வழியில் எதிர்ப்படும் மூலக்கூறு களின் அல்லது அயனிகளின் தொகையைப் பொறுத்து அதன் முனைப்புக் குறையும். இருப்பினும், ஒளிக் கற்றைக்கு எதிர்ப் படும் மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகளைப் பொறுத்து அதன் முனைப்பும் குறைவதோடுகூட, ஒளியை உட்கவரும் தன்மையும் ஒளி ஊடுருவிச் செல்லும் கரைசல் அடுக்கின் அடர்வும் (c) அதன் கனத்தையும் (h) பொறுத்திருக்கும். இத் தொடர்பைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon hC \quad (1)$$

ஒளி, கரைசல் வழியாகச் செல்வதால், அதன் முனைப்பில் உண்டாகும் குறைவை $\log \frac{I_o}{I_t}$ காட்டும் இதற்குப் பெயர் கரை சலின் 'நீக்கல் அடர்த்தி' அல்லது ஒளியியல்[1] அடர்த்தி என்ப தாகும். ε என்னும் மாறிலி ஒளியை உட்கவரும் பொருளையும் ஒளியின் அலை நீளத்தையும் பொறுத்திருக்கும், அடர்வை C மோல்/லிட்டர் எனக் குறிப்பிட்டால், இம் மாறிலியைக் கரை சலின் மோலார் நீக்க எண் என்று குறிப்பிடலாம்.

நிறமுள்ள கரைசல்கள் ஒளியை உட்கவர்வதை நிர்ணயிக்கும் விதி மூன்றுவது சமன்பாடாகும். இவ் விதியைக் (லாம்பர்ட்—பீர்விதி) கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம். ஒரு கரைசலின் ஒளிவியல் அடர்த்தி, ஒளியை உட்கவரும் நிறமுள்ள பொருளின் அடர்வையும் கரைசலின் கன அளவையும் பெருக்கிக் கிடைத்த தொகையுடன் நேர்விகித சமமாயிருக்கும்.

மூன்றுவது சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\frac{I_o}{I_t} = 10^{\varepsilon hC}$$

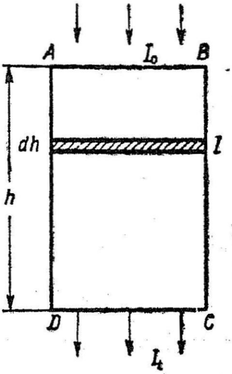
ஆகவே,

$$I_t = I_o \times 10^{-\varepsilon hC}$$

அறிமுறையில் இவ் விதியைக் கீழ்க்கண்டபடி தருவிக்கலாம். அம்புக்குறி காட்டும் திசை நோக்கி, ABCD என்று குறித்துள்ள

1 கரைசலின் ஒளிவியல் அடர்த்தியைச் சில வேளைகளில் 'D' என்று குறிப்பது வழக்கம்.

கரைசல் தூண்வழியாக (படம்61) ஒளிக்கற்றை ஊடுருவுவதாகக் கொள்வோம். இத்தண்டுக்குள் ஒரு கழிநுண்ணளவு மெலிந்ததும் கனஅளவு dh உள்ளதுமான அடுக்கை எடுத்துக்கொள்வோம். இவ் வடுக்கின் வழியாக ஒளி செல்லுகையில் அதன் முனைப்பில் உண்டாகும் மாற்றத்தை $-dI$ எனக் கொள்வோம். dI-ன் மதிப்பு மிகமிகக் குறைவாகையால், ஒளி இவ் வடுக்கின் வழியாகச் செல்லுகையில் அதன் முனைப்பின் அளவான I, மாற்றமடையாது என அனுமானிப்போம்.



படம் 61. கரைசலால் ஒளியை உறிஞ்சுதல்.

ஒளியின் முனைப்பில் உண்டான குறைவு $(-dI)$, அடுக்கில் முனைப்பின் அளவான I, மற்றும் அடுக்கின் கனஅளவு ஆகியவற்றிற்கு நேர் விகித சமமாயிருப்பதாகக் கொண்டு கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$-dI = K_1 \, I dh$$

அல்லது,

$$\frac{dI}{I} = -K_1 dh \qquad (5)$$

இங்கு K_1 என்பது, விகிதசம காரணியாகும்.

இச் சமன்பாட்டைத் தொகைப் படுத்தினால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\int_{It}^{Io} \frac{dI}{I} = -K_1 \int_{h}^{o} dh$$

அல்லது,

$$\log \frac{I_o}{I_t} = K_1 h \qquad (6)$$

நெபரியின் மடக்கையைப் பொது மடக்கையாக மாற்றினால்,

$$\log \frac{I_o}{I_t} = 0{\cdot}4343 \; K_1 h = \varepsilon_1 h \qquad (7)$$

இங்கு $\varepsilon_1 = 0{\cdot}4343 \; K_1$ ஆகும்.

இதே விதமாக, ஒளியை உட்கவரும் பொருளின் அடர்வில் கழிநுண்ணளவு மாற்றம் உண்டாவதால் ஒளியின் செறிவு $(-dI)$

அளவு மாற்றமுண்டாவது I மற்றும் dC ஆகியவற்றுடன் நேர் விகித சமமாயிருப்பதாக அனுமானித்தால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$-dI = K_2 I dC$$

இச் சமன்பாட்டை I_0 மற்றும் I_t மேலும் O மற்றும் C ஆகிய எல்லைகளுக்குள் தொகைப்படுத்தி, நெப்பீரியன் மடக்கையைப் பொது மடக்கையாக மாற்றினுல், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon_2 C \qquad (8)$$

7 ஆவது, 8 ஆவது சமன்பாடுகளின்படி, $\left(\log \frac{I_0}{I_t}\right)$ என்னும் ஒளியியல் அடர்த்தியின் மதிப்பு, கரைசலின் அடுக்கின் கன அளவுக்கும், அதன் அடர்வுக்கும் நேர்விகித சமமாய் இருப்பது தெரிகிறது. இருப்பினும், இரு கணியங்களுடன் நேர்விகித சமமாகவுள்ள ஒரு கணியம் அவ்விரு கணியங்களின் பெருக்குத் தொகைக்கும் நேர்விகித சமமாயிருக்கவேண்டுமென்பது விதியாகும். ஆகவே, கீழ்க்கண்ட முடிவை எழுதலாம்.

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon hC \text{ (லாம்பர்ட்-பீர்சமன்பாடு)}$$

ஒற்றை நிற ஒளியை செலுத்துவதால், ஒளிச் செறிவில் உண்டாகும் குறைவை $(I_0 - I_t)$ மட்டும் இதுவரை கவனித்தோம். நிறமுள்ள பொருள் கரைசல் வழியாக வெண்ணெளியைச் செலுத்த, பலதரப்பட்ட அலை நீளங்களையுடைய ஒளியை ஏறுமாருக அப் பொருள் உள்கவர்வதால், உள்கவரப்பட்ட ஒளிக்குப் பொருத்தமான நிறத்திற்கு இணையாக உள்ள நிறத்தைக் கரைசல் பெறும். லாம்பர்ட்-பீர் விதியின்படி, கரைசலின் அடர்வையும் அடுக்கின் கனஅளவையும் பொறுத்து ஒளியின் நிறமுனைப்பு மாறவேண்டும். ஆகவே, இவ் விதியைக் கரைசலின் நிறங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்ப்பதை அடிப்படையாகக் கொண்டு, நிற அளவியல் அளவீடுகளுக்குப் பயன்படுத்தலாம்.

கண்பார்வை நிற அளவியலில் நிறங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கப் பயன்படும் லாம்பர்ட்-பீர் விதியின் துணை முடிவை இப்பொழுது பார்ப்போம். இரண்டு கரைசல்கள் இருப்பதாகக் (அளவிட வேண்டியதும், அளவறிந்ததுமானவை) கொள்வோம். அடர்வுகள் முறையே C_{un} மற்றும் C_{ts} ஆகவும், அடுக்கின் கன அளவுகள் C_{un} மற்றும் C_{ts} ஆகவும் உள்ள நிறமுள்ள அதே பொருள் இரு-

கரைசல்களிலும் உள்ளதாகக்கொள்வோம். லாம்பர்ட்-பீர் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கீழ்க்கண்ட இரு சமன்பாடுகளையும் எழுதலாம்.

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon\, C_{un}.\, h_{un}.$$

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon\, C_{st}.\, h_{st}.$$

இரு கரைசல்களிலும் அதே நிறமுள்ள பொருள் கரைந்திருப்பதால், ε என்னும் மாறிலியின் மதிப்பு இரண்டு சமன்பாடுகளிலும் சமம் ஆகும். இம் முடிவு I_o-க்கும் பொருந்தும். ஏனெனில், இரண்டு கரைசல்களும் சமமாகவே வெளிச்சம் காட்டப்பட்டன. இரு கரைசல்களும் சம நிறச்சாயல் உள்ளதாகத் தோன்றும்படி ஒளி ஊடுருவிச் செல்லும் கரைசல் அடுக்குகளின் கன அளவுகளை அமைத்தால், I_t உம் I உம் கூடச் சமமாகும். இரண்டு சமன்பாடுகளின் இடப்புறங்கள் சமமாகின்றன. ஆகையால் வலப்புறமுள்ள காரணிகளும் சமமாக வேண்டும். அதாவது,

$$\varepsilon\, C_{un}\, h_{un} = \varepsilon\, C_{st}\, h_{st}$$

மேலும்,

$$C_{un}\, h_{un} \equiv C_{st}\, h_{st} \qquad (9)$$

9ஆவது சமன்பாட்டின்படி, இரு கரைசல்களின் நிறங்கள் சமமாயிருப்பின், அடர்வு அடுக்கின் கன அளவு இவற்றின் பெருக்குத் தொகையும் சமமாகும்.

ஒரு கரைசலின் அடர்வு தெரியும். நிறங்கள் சம அளவு இருப்பின், அடுக்குகளின் கன அளவுகளின் விகிதத்தை $h_{st} : h_{un}$ என்று செய்முறையில் அறியலாம். பிறகு 9ஆவது சமன்பாட்டிலிருந்து மற்றொரு கரைசலின் அடர்வைக் கணக்கிடலாம். அதாவது,

$$C_{un}. = C_{st}.\, \frac{h_{st}.}{h_{un}.} \qquad (10)$$

அளவறி கரைசல் மற்றும் அளவிட வேண்டிய கரைசல் ஆகியவற்றின் நிறங்களைச் சமப்படுத்தும் சரியீட்டு முறையின் தத்துவம், மேலே விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

119. லாம்பர்ட்-பீர் விதியைப் பயன்படுத்துவதற்குள்ள கட்டுப்பாடுகள்—ஊடக pH மதிப்பின் செல்வாக்கு (Condition for Applicability of the Lambert-Beer Law–Influence of the Medium pH)

சரியீட்டு முறையை நிற அளவியல் அளவீடுகளில் பயன்படுத்துவதற்குள்ள வாய்ப்பு, கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் நிறமுள்ள

பொருளின் கரைசல் லாம்பர்ட்ல் பீர் விதிக்கு ஒத்துள்ளதா என்பதைப் பொறுத்துள்ளது. இருப்பினும், கரைசலின் மிக விரிவான அடர்வு எல்லைகளுக்கு அவ்விதி பொருந்தும். ஒரே ஒரு கட்டுப்பாடு என்னவெனில், கரைசலின் அடர்வு மாறும்பொழுது நிறமுள்ள அயனிகளின் (மின்பகாப் பொருட்களுக்கு, மூலக் கூறுகள்) உள்ளமைப்பு மாறக்கூடாது. பர்மாங்கனேட்டுகள், குரோமேட்டுகள் மற்றும் பல அங்ககச் சாயங்களுக்கு இது பொருந்தும். ஆயினும், சில வேளைகளில் கரைசலின் அடர்வை மாற்றும்பொழுது சில நிறமுள்ள பொருள்கள் வேதி மாற்றமடைந்து, அதனால் அவற்றின் நிறமும் மாற்றமடைகின்றன. இப்படிப்பட்ட பொருள்களின் கரைசல்கள் லாம்பர்ட் பீர் விதியைப் பின்பற்றுவதில்லை. இவ்வாறு உள்ளபொழுது, இவ்விதிப்படி மாறிலியாக இருக்கவேண்டிய மோலார் நீக்க எண்ணுன ε-ன் மதிப்புக் கரைசலின் அடர்வைப் பொறுத்து மாறும். அப்படியானால், 9ஆவது சமன்பாடு பயன்படாது. சரியீட்டு முறையையும் செயல்படுத்த முடியாது என்பது வெளிப்படை. இதை விளக்குவதற்கு, பிக்ரிக் அமிலத்தை, HA எனக் குறிப்பிட்டு ($(C_6H_2(NO_2)_3OH$ என்பது அதன் வாய்பாடு ஆகும்) எடுத்துக்கொள்வோம். இவ் வமிலத்தை நீரிற்கரைத்தால் கீழ்க் கண்ட சம நிலைகள் உருவாகின்றன.[1]

$$\underset{\text{நிறமற்றது}}{HA_0} \rightleftharpoons \underset{\text{மஞ்சள்}}{HA} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{மஞ்சள்}}{A^-} \qquad (1)$$

பிக்ரிக் அமிலத்தின் வெளிப்படைப் பிரிகை மாறிலியைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம்.[2]

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA_0]} = K$$

இச் சமன்பாட்டின்படி, பிக்ரிக் அமிலக் கரைசலை நீர்த்தால், கரைசலிலுள்ள HA_0 மூலக்கூறுகள் மறைந்து. A^- அயனிகளின் அளவு கூடும் எனத் தெரிகிறது.

திரவ அடுக்கின் கன அளவைப் பாதியாகக் குறைத்தால், அதன் வழியாக ஊடுருவிச் செல்லும் ஒளி, ஒளியைக் கவரும் மூலக்கூறுகளில் (அல்லது அயனிகள்) சரிபாதி எண்ணளவுள்ள

1 இங்கு HA_0 மற்றும் HA ஆகிய இரண்டு உருவங்களும் பிக்ரிக் அமிலத்தின் இரண்டு இயககச் சமநிலை உருவங்களாகும். அவை வெவ்வேறு நிறங்களைக் கொண்டுள்ளன.

2 இச் சமன்பாட்டைத் தருவிக்கும் முறை 61ஆவது பிரிவில் விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

வற்றைத்தான் சந்தித்துச் செல்லும். பொருள் லாம்பர்ட்-பீர் விதிக்குட்பட்டதெனின், கரைசலின் அடர்வைப் பாதியாகக் குறைக்கும்பொழுதும் மேற்குறித்த முடிவு பொருந்தும். இருந்த போதிலும், பிக்ரிக் அமிலக் கரைசலை நீர்க்கும்பொழுது முதல் சமநிலை குலைந்து. A^- என்னும் அயனிகளின் அடர்வு பாதிக்கு மேலும் குறைபடுகிறது. ஆகையால், பொருத்தம் பார்க்கும் அல்லது ஒத்துப் பார்க்கும் முறையில் செய்வதைப் போல் இங்கு ஒன்று மற்றொன்றுக்கு சமானமாயுள்ளது என்று கொள்ள முடியாது. குறிப்பிட்ட பொருளின் பல தரப்பட்ட நிறமுள்ள உருவங்களின் சமநிலைகள், கரைசலின் அடர்வை மாற்றுவதால் குலைந்துவிடுமாயின், மேலே சொன்ன முடிவு இங்கும் பொருந்தும். எடுத்துக்காட்டாக, அளவிடப்படவேண்டிய அயனி X உம், வினைப்பொருள் R உம் சேர்ந்து கிடைக்கும் நிறமுள்ள அணைவு XR உருவாகும் சாதாரண வினையில் சமநிலை கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ளது.

$$X + R \rightleftharpoons XR$$

இச் சமநிலை, அவ் வணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலியின், கீழே கொடுத்திருக்கும் சமன்பாட்டைப் பொறுத்திருக்கும்.

$$\frac{[X]\,[R]}{[XR]} = K_{inst}$$

இச் சமன்பாட்டின்படி, கரைசலை நீர்க்கும் பொழுது நிறமுள்ள அணைவு பிரிகையடைய வேண்டும். ஆகவே, கரைசலை நீர்க்கும்பொழுது, அணைவின் மொத்த அடர்வு குறைவதைவிடக் கரைசலின் நிறச்சாயல் வேகமாக மங்கும். ஆகவே, லாம்பர்ட்-பீர் விதி இங்கும் பொருந்தாது என்பது தெளிவு. இருப்பினும், வினைப் பொருள் Rஐ உபரியாகச் சேர்த்தால், XR என்னும் அணைவு பிரிகை அடைவதை வெகுவாகக் குறைத்து, லாம்பர்ட்-பீர் விதியினின்று விலகலின் அளவு புறக்கணிக்கத்தக்கதாகிவிடும். இதை அடைவதற்கு, கரைசலை நீரைக் கொண்டு விளாவாமல் வினைப்பொருளின் அடர்வு மாறாமல் இருக்கும்பொருட்டு அவ் வினைப்பொருள் கரைசலைக் கொண்டே விளாவவேண்டும். லாம்பர்ட்-பீர் விதியினின்று நாம் காணும் விலகலின் அளவு அணைவின் K_{inst} மாறிலியின் மதிப்பைப் பொறுத்துள்ளது. இம் மாறிலியின் மதிப்பு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு குறைவாகவுள்ளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு விலகல்களும் குறையும். அணைவு பிரிகையடைவதைக் குறைக்க உபரியாகச் சேர்க்கும் வினைப்பொருளின் அளவும் குறையும்.

கரைசலை நீர்க்கும் பொழுது, நிறமுள்ள பொருளின் நீராற் பகுபடும் அளவு கூடிக்கொண்டு போவதும், லாம்பர்ட்-பீர் விதியினின்று விலகுவதற்கு மற்ருெரு காரணமாகும். கரைசலின் pH மதிப்பைச் சரி செய்வதன் வழியாக அது நீராற் பகுபடுவதைத் தடுக்கலாமென்பது நமக்குத் தெரியும். மற்றவேளைகளிலும் pH மதிப்பின் செல்வாக்கைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, பிக்ரிக் அமிலக் கரைசலின் நிறம், pH மதிப்பைப் பெரிதும் பொறுத்திருக்கும். கரைசலின் pH மதிப்புக் கூடக்கூட (அதாவது H^+ அயனியின் அடர்வு குறையக் குறைய) நிறமுள்ள நேர் அயனிகளின் அடர்வு கூடும். மாற்று வகையான முடிவும் பொருந்தும்.

இதே விதமாக, நிறமுள்ள நேர் அயனிகளைக் கொண்ட எளிதில் மின்பகா அமிலமாயினும், நிறமுள்ள எதிர் அயனிகளைக் கொண்ட எளிதில் மின்பகாக் காரமாயினும், ஊடகத்தின் pH மதிப்பு நிறத்தின்மேல் ஆதிக்கம் செலுத்தும். அணைவு உண்டாக்கும் பொருள்கள், (லிகாண்டுகள்) H^+ அயனிகளுடன் சேர்ந்து நிலைத்து நிற்கும் NH_4^+ அணைவாக மாறும் NH_3 மூலக்கூறுகளாக, அல்லது எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் நேர் அயனிகளாக, அல்லது அவற்றிற்குப் பொருத்தமான எளிதில் மின்பகா அமிலங்களின் பிரிகையடையாத மூலக்கூறுகளாக இருப்பின், அணைவுகள் உருவாகும்பொழுது, கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டுமென முன்னே 23 ஆவது பிரிவில் பார்த்தோம்.

எடுத்துக்காட்டாக, அதன் கரைசலை அமிலத்துவமாக்கினுல், $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ என்ற அணைவு கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி சிதைவடையும்.

$$[Cu(NH_3)_4]^{++} + 4H^+ \longrightarrow Cu^{++} + 4NH_4^+$$

மேலும் அதன் அழுத்தமான நீலநிறம் மங்கலான நீலநிறமாக மாறும். பல ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க அமைப்புகளின் மேலும் pH மதிப்பு ஆழ்ந்த செல்வாக்கைச் செலுத்துமென 78 ஆவது பிரிவில் பார்த்தோம்.

120 கரைசல்களின் நிறத்தின்மேல் வகை வேறுபட்ட அல்லது அயலான அயனிகளின் செல்வாக்கு (Influence of Extraneous on the Colour of Solutions)

நிற அளவியல் பகுப்பாய்வுகளில், அளவிடப்படவேண்டிய அயனியுடன்கூட, கரைசலில் அதன் நிறத்தின்மேல் ஆதிக்கம்

செலுத்தக்கூடிய அயலான அயனிகளும் இருப்பது வழக்கம். கீழ்க் கண்ட இடங்களில் இப்படி இருக்கலாம்.

(1) அயலான அயனிகள், வினைப் பொருளுடன் சேர்ந்து நிறமுள்ள அணைவை உண்டாக்கலாம். அல்லது அதனுடன் சேர்ந்து நிறமுள்ள வினைபொருளாகலாம்.

(2) அயலான அயனிகளே நிறமுள்ளவையாய் இருக்கலாம்.

(3) அயலான நேர் அயனிகள் அளவிடப்படவேண்டிய எதிர் அயனிகளுடன் சேர்ந்து சேர்மங்களாக, அல்லது குறைவான பிரிகை வீதத்தைக் கொண்ட அணைவாக மாறலாம்.

நிற அளவியலில், கரைசலின்மேல், அயலான அயனிகளின் நிறங்கள் செலுத்தும் ஆதிக்கத்தை நீக்கிவிடவேண்டுமென்பது மறுக்க முடியாத உண்மையாகும். இதை வேதிமுறை அல்லது பௌதிகமுறையில் செய்யலாம்.[1] மிக முக்கியமான வேதி முறைகளைப் பார்ப்போம்.

அயலான அயனிகளின் ஆதிக்கத்தை நீக்க, சாதாரணமாகப் பயன்படும் மிக முக்கியமான முறை 'மறைத்தல்' ஆகும். பரவலாக, பண்பறி பகுப்பாய்வில் பயன்படும் இம் முறையை 23ஆவது பிரிவில் விரிவாகப் பார்த்தோம். பொருத்தமான 'மறைக்கும் செயலி' (Q)ஐ அயலானதும் குறுக்கிடுவதுமான அயனி (*M*) உடன் சேர்த்து நிறமற்ற அணைவாக (MQ) மாற்ற வேண்டும். இம் மறைத்தல் முறை வெற்றியடைய, குறுக்கிடும் (M) அயனியுடன் வினை பொருள் (R) சேர்ந்து உண்டாகும் அணைவு (MR)ஐவிட, (MQ) என்னும் அணைவின் நிலைப்புத் தன்மை அதிகமாயிருக்கவேண்டும்.

நிற அளவியல் முறையில் Co^{++} அயனியைத் தயோசயனேட்டு அணைவாக $[Co(CNS)_4]^{--}$ மாற்றி அளவிடுகையில், நிற அளவியலில் மறைத்தல்முறை பயன்படுவதைப் பார்க்கலாம். இங்குக் குறுக்கிடும் Fe^{+++} அயனிகளை, NaF அல்லது NH_4F கரைசலைச் சேர்த்து நிலைத்து நிற்கும் தண்மையுள்ளதும் நிறமற்றதுமான அணைவாக $[FeF_6]^{---}$, மாற்றி மறைக்கப்படும். Fe^{+++} அயனிகளின் செல்வாக்கை டார்ட்டாரிக் அமிலம், அல்லது சிட்ரிக் அமிலம் அல்லது பைரோஃபாஸ்பேட்டு மற்றும் சில பொருள்களைக் கொண்டு குறைக்கலாம்.

குறுக்கிடும் அயனியை அதன் இணை திறனை மாற்றுவதன் வழியாகவும் விலக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, $Fe(CNS)_3$

1 அடுத்த பிரிவில் ஒப்பீடு கருவியின் பயனைப் பார்க்கவும்.

உண்டாவதை, Fe^{+++} அயனிகளை Fe^{++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து தடுக்கலாம். Fe^{++} அயனிகள் NH_4CNS உடன் நிறமுள்ள சேர்மங்களைக் கொடுப்பதில்லை.

சில வேளைகளில், நாம் விரும்பும் வினைவை அடைய அயலான எதிர் அயனியுடன் சேர்ந்து MR என்ற அணைவைக் கொடுக்காத அளவுக்கு, ஆனால் XR என்ற நிலைத்து நிற்கும் அணைவை எதிர் அயனியுடன் சேர்ந்து கொடுக்கும் அளவுக்கு வினைப் பொருள் R-ன் அடர்வைக் குறைக்கவேண்டும்.

அயலான அயனிகள் வினைப் பொருளான R உடன் சேர்ந்து நிறமுள்ள அணைவு MR உண்டாகும்பொழுது குறுக்கிடுவதோடு கூட, அவ் வணைவு நிறமற்றதாயினும் அஃது உண்டவதால் வினை பொருளின் அடர்வு கரைசலில் மிகமிகக் குறைவதாலும் குறுக்கிடும். இதைத் தடுப்பதற்கு, அளவிட வேண்டிய எதிர் அயனி X உடனும், அயலான எதிர் அயனி M உடனும் சேர்ந்து அணைவுகளை உண்டாக்குமளவுக்கு உபரியாக வினைப் பொருளைச் சேர்க்கவேண்டும்.

எதிர் அயனிகளை நிற அளவியல் முறையில் அளவிடும் பொழுது, இவ் எதிர் அயனிகளுடன் கூடிச் சேர்மம் அல்லது குறைந்த பிரிகை வீதமுடைய அணைவு உண்டாக்கும் நேர் அயனிகளையும் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். அயலான எதிர் அயனிகளை விலக்குவதைவிட அவ் வகையான நேர் அயனிகளை விலக்குவது எளிது. குறிப்பாக, இவ் வகையான நேர் அயனிகள் ஊடகத்தின் வழியாக உட்புகுவதால், ஆய்வாளர் சரியான ஊடகத்தைத் தேர்ந்தெத்தால் இச் சிக்கல் தீரும்.

நடைமுறையில் Cl^-, SO_4^{--}, PO_4^{---} போன்ற நேர் அயனிகளைச் சமாளிக்க வேண்டியுள்ளது. இந் நேர் அயனிகள் X என்ற எதிர் அயனியுடன் சேர்ந்து குளோரைடு, சல்ஃபேட்டு, ஃபாஸ்ஃபேட்டு அணைவுகளையுண்டாக்கி நிறமுள்ள XR அணைவு உண்டாவதை அரைகுறையாக்கிக் கரைசலின் நிறத்தை மங்கவைக்கின்றன. XR என்ற அணைவு நிலைப்புத் தன்மை குறைவாயிருந்தால்தான் நேர்அயனிகள் இவ் வகையில் செயல்படுவதன் விளைவு கணிசமாயிருக்கும். முடிவின்மேல் இவ் வகையான நேர்அயனிகளின் செல்வாக்கு, குறைவதற்கு, சுமாராக அதே அளவில் அளவறி கரைசல்களிலும் இவ் வயனிகளைச் சேர்ப்பது வழக்கம்.

ஏதாவதொரு காரணத்தால், மறைத்தல்முறை அல்லது வேறுமுறையால், அயலான அயனிகளின் குறுக்கிடும் தன்மையை நீக்கமுடியாவிட்டால், பிரித்தெடுக்கும் வினைகளைப் பயன்படுத்த

வேண்டும். நிற அளவியல் பகுப்பாய்வுகளில், மிகமிகக் குறை வாயுள்ள குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் அளவை, மிகமிக அதிக மாயுள்ள தலையாய கூறின் மத்தியில் கண்டுகொள்ள முடியும். ஆகையால், அளவிடப்படவேண்டிய தனிமம் அல்லது அயனியைத் தான் வீழ்படிவு செய்து பிரித்தெடுக்க வேண்டுமேயன்றி, தலையாய கூறை அன்று.[1] இல்லாவிடின், சகவீழ்படிதல் விளைவாக முடிவு மிகக்குறைந்து விடும் சில வேளைகளில் அளவிடப்பட வேண்டிய தனிமம் முழுவதையும்கூட, சகவீழ்படிவு செய்யவேண்டும்.

சகவீழ்படிதல் விளைவுகள் எப்பொழுதுமே பகுப்பாய்வில் குறுக்கிடுவதில்லை என்றும், பலவகையான மாசுப்பொருள்களைக் கரைசலிலிருந்து உடன் கொண்டு செல்லும் பொருள்களின் துணை கொண்டு வீழ்படிவு செய்து பிரித்து எடுப்பதற்குப் பயன் படுத்திக் கொள்ளலாமென்றும் 27ஆவது பிரிவில் பார்த்தோம். இவ் வுத்திமுறை ஆய்வு செய்வதற்கு மிகவும் பயனுடையது ஆகையால், அடிக்கடி நிற அளவியல் அளவீடுகளில் பயன் படுத்தப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, செம்பு உலோகத்தைப் பகுப்பாய்வு செய்கையில், சிறு அளவில் தங்கியிருக்கும் ஆர்சனிக் ஃபாஸ்ஃபரஸ், பிஸ்மத் ஆன்டிமனி மற்றும் பல தனிமங்களை அளவிடவேண்டியது அவசியமாகும். முதலில் அவற்றின் அடர்வை உயர்த்திப் பிறகு தலையாய கூறான செம்பிலிருந்து, உடன் கொண்டு செல்லும் பொருளைக் கொண்டு பிரித்தெடுக்கப்படும். நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட மாதிரிச் செம்பு உலோகத்தை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கரைசலை நடுநிலைப் படுத்தி, $FeCl_3$ கரைசலைச் சேர்த்துப் பிறகு, Na_2CO_3 கரைசலைச் சேர்த்து Fe^{+++} அயனிகளை வீழ்படிவு செய்யவேண்டும். இப்படிச் செய்தால் திரளான படிக நிலையற்ற வீழ்படிவாக ஃபெர்ரிக் ஹைட் ராக்சைடும் பிற கார உப்புகளும் உண்டாகி, உடன் கொண்டு செல்லும் பொருளாகப் பயன்படும். மிகமிகக் குறைவாக உள்ள கூறுகளனைத்தும் அனேகமாக முழுவதுமாக இத்துடன் வீழ்படி வடைந்துவிடும். கரைசலிலிருந்து இந்த அடர்வைப் பிரித் தெடுத்துப் (தலையாய கூறான செம்பும் அனேகமாக முழுவதும் இதில் அடங்கி இருக்கும்) பொருத்தமான அமிலத்தில் கரைக்கவும். இக் கரைசலில், மிகக் குறைவாக உள்ள கூறுகள், தேவையான அளவுக்கு உயர்ந்த அடர்வு நிலையில், அளவறி பகுப் பாய்வுக்கு உகந்ததாக இருக்கும்.

அளவிட வேண்டிய அயனிகளைப் பிரித்தெடுத்தல் மற்றொரு முறையாகும். நீரில் கரையாத அங்ககக் கரைப்பானுடன்

[1] பிறகு அந்த வீழ்படிவை வடிகட்டி எடுத்து, கழுவிக் கரைத்து, அக் கரைசலை பகுப்பாய்வு செய்யவேண்டும்.

கரைசலைச் சேர்த்து நன்கு குலுக்கவும். பொருத்தமான வினைப் பொருளுடன் அளவிடவேண்டிய தனிமம் சேர்ந்து நிறமுள்ள சேர்மத்தைக் கொடுக்கும். இதை நீர்க் கரைசலிலிருந்து பிரித் தெடுக்கவும். இப்படிப் பிரித்தெடுக்கையில் அளவிடப்பட வேண்டிய அயனி, குறுக்கிடும் அயனிகளிடமிருந்து பிரிக்கப்பட்டுக் கரைசலில் அதன் அடர்வும் உயர்த்தப்படும். இம் முறைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாக, இரும்பு, கோபால்ட், மாலிப்டினம் மற்றும் பிற உலோகங்களின் தயோசயனேட்டு அணைவுகளை ஈத்தைல் ஈத்தர் $(C_5H_5)_2O$, அமைல் ஆல்க்கஹால் $C_5H_{11}OH$ இன்னும் பிற ஊடகங்கள் கொண்டு பிரிப்பதாகும். பிரித்தெடுத்தல். வீழ்படிவாக்கலைவிட உயர்ந்த முறை என்பது எதனுல் என்ருல், முந்திய முறையில், பொதுமுகப் பரப்பளவு அதிகமில்லை யாதலால், வீழ்படிவு கொண்டு பிரித்தெடுக்கும் பல முறைகளில் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி குறுக்கிடுவது போலல்லாமல், இங்கு அது முழுவதும் விலக்கப்படும் என நமக்குத் தெரியும். இத்துடன்கூட, வீழ்படிவு செய்து பிரிக்கும்பொழுது, வடிகட்டிக் கழுவி உலர்த்துவ தற்கு அதிக நேரமாகும். ஆனுல், இவ் வகையில் பிரித்தெடுப்பது மிக சீக்கிரத்தில் முடியும்.

பிரித்தெடுக்கையில். கொடுக்கப்பட்ட பொருள், அங்கக ஊடகத்திலும் நீரிலும் பகிர்ந்து கொள்ளப்பட்டு, அதன் அடர்வு களின் விகிதம் $(C_o : C_w)$[1] சமநிலையில் மாறிலியாக நிற்கும். இவ் விகிதத்திற்குப் பகிர்ந்து நிற்கும் விகிதம் எனப் பெயர். பகிர்ந்து நிற்கும் விதியைக் கணித வடிவில் கீழ்க்கண்டபடி காட்டலாம்.

$$\frac{C_o}{C_w} = K \qquad (1)$$

முதல் சமன்பாட்டின்படி, இரண்டு ஊடகங்களிலும் கரை பொருள் பகிர்ந்து கொள்ளப்படுவது அதன் கரைசலில் அடர்வைப் பொறுத்ததன்று. நீர்க்கரைசலில் கரை பொருளின் அடர்வைக் (C_w) குறைத்தால், அதே விகிதத்தில் அங்கக ஊடகத் திலும் அதன் அடர்வு (C_o) குறையும். K-ன் மதிப்பு உயர்ந்திருப்பின் கரைசலுடன் திரும்பத் திரும்பப் புதிது புதிதாக அங்கக ஊடகத்தைச் சேர்த்துக் குலுக்கினுல், அனேகமாக கரை பொருள் முழுவதையும் பிரித்தெடுத்து விடலாம். இருப்பினும், சில வேளை களில் நிற அளவியலுக்குக் கரைபொருள் முழுவதையும் விலக்கத் தேவையில்லை. அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலையும் அளவறி க்கரைசலையும் ஒரே வகையான பிரித்தெடுக்கும் முறைக்குட்

1 இங்கு C_o, C_w, என்பன, அங்கக ஊடகத்திலும் நீரிலும் இப் பொருளின் அடர்வுகளாகும்.

படுத்த வேண்டுவது தான். முக்கியம். இப்படிச் செய்தால் முதல் சமன்பாட்டுக்குப் பொருத்தமாயிருக்கும்.

இரண்டு நிலைகளிலும், கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை எண் சமமாயிருக்க வேண்டுவது முக்கியமாகும். ஓர் ஊடகத்தில் பல படியாக நின்றால், சமநிலை சிக்கலாகிவிடும். அங்கக ஊடகத்தில், கரைபொருள் மூலக்கூறுகள் இரண்டு இரண்டாக இணைந்து நின்றால், அதாவது கீழ்க்கண்டபடி சமநிலை அமைந்திருந்தால்,

$$2A \rightleftharpoons A_2$$

நீரில் அங்கக
ஊடகத்தில்

சமநிலையில் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\frac{C_o}{C_w^2} = K \qquad (2)$$

இங்குக் கரைபொருளின் அடர்வை நீரில் பாதியாக்கினால், அங்கக ஊடகத்தில் அதன் அடர்வு நான்கில் ஒரு பங்காகக் குறையும். இக் காரணத்தால், திரும்பத் திரும்பப் பிரித்தெடுக்கும் முறையில் கிடைக்கும் அளவு குறைந்து, முழுவதையும் பிரித்தெடுப்பது மிகவும் கடினமாகிவிடும்.

அதே நேரத்தில், முழுவதையும் பிரித்தெடுக்க வேண்டியது அவசியமாகவும் இருக்கிறது. ஏனெனில், பிரித்தெடுக்கும் முறை இங்கு அடர்வைப் பொறுத்திருப்பதால், அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலிலும், அளவறி கரைசலிலும் அடர்வு சமமாக இருந்தால் தான், பிரித்தெடுக்கும் அளவும் இரண்டிலும் சமமாக இருக்கும்.

121 நிறங்களை ஒத்துப்பார்க்கும் முறைகள் (Methods of Colour Comparison)

அளவறி கரைசலின் நிறத்துடன் ஒத்துப்பார்த்து அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் அடர்வை அளவிடவேண்டுமாயின், இரு கரைசல்களையும் சர்வ சமச் சூழ்நிலைகளில் ஒத்துப்பார்க்க வேண்டும். ஆகவே, கீழ்க்கண்ட முறைகள் நிற அளவியல் அளவீடுகளில் கையாளப்படுகின்றன.

1. அதே வினைப் பொருள்களை, அதே வரிசையில் அதே அளவில்[1] அளவறி கரைசலுடனும், அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலுடனும் சேர்க்கவேண்டும்,

[1] நிறமுள்ள அணைவின் Kinst மாறிலி ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில் அதிகமாய் இருப்பின் மிகுதியாக வினைப் பொருளைச் சேர்க்க வேண்டுமென 11 ஆவது பிரிவில் கண்டோம். Kinst-ன் மதிப்புக் குறைவாகவுள்ள அணைவுகளுக்கு மிகுதியாக வினைப் பொருளைச் சேர்த்தால் நிறத்தில் எந்தவித மாற்றமும் உண்டாகாது.

2. இரண்டு கரைசல்களையும் ஒரே நேரத்தில் வினைபுரிய விடவேண்டும். ஏனெனில், பல வேளைகளில் நிறம் நேரத்துக்குத் தக்கவாறு மாறும்.

3. அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில், நிறத்தின்மேல் ஆதிக்கம் செலுத்தும் அயலான அயனிகள் இருப்பின், அவ்வாதிக்கத்தை எவ் வகையிலும் நீக்க முடியாவிடின் உத்தேசமாக அதே அளவுள்ள இவ் வயனிகளை அளவறி கரைசலுடன் சேர்த்துவிட வேண்டும். அயலான அயனிகளின் காரணமாக நிறம் மிக அழுத்தமாக இருப்பின், நிற அளவியல் வழியாக அளவிடமுடியாது என்பது வெளிப்படை.

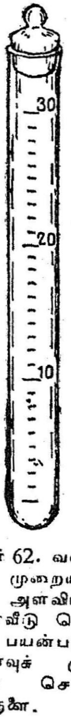
4. அளவிடவேண்டிய கரைசலின் நிறம், அளவறிகரைசலின் நிறம் ஆகியவற்றை முழுதும் ஒத்த பாத்திரங்களில் இட்டு ஒத்துப் பார்க்கவேண்டும். இரண்டு பாத்திரங்களும் ஒரே வகையான கண்ணாடியால் செய்ததாக இருக்கவேண்டும். இரண்டு கரைசல்களுக்கு ஒரே அளவாக வெளிச்சம் காட்டவேண்டும்.

நிறச் சாயல்களின் வேறுபாடுகளை அளவறி முறையில் நம் கண்களால் காண முடியாது. ஆகவே, நேரில் பார்க்கும் நிற அளவியலில், ஒத்துப் பார்க்கும் கரைசல்களின் நிறங்களைச் சமப்படுத்துவதுதான் குறிக்கோளாகும்.

நிறங்கள் எப்படிச் சரியீடு செய்யப்பட்டிருக்கின்றன என்று நமக்குத் தெரிந்தால், அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் அடர்வை எளிதில் கணக்கிட்டு விடலாம். நிறங்களை வேறுபடுத்திப் பார்க்கும் முறையை வைத்துக் கீழ்வரும் முறைகளில் நேரில் பார்க்கும் நிற அளவியல் முறைகள் பிரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இந் நான்கில் நீர்த்தல் முறையும், சரியீட்டு முறையும் லாம்பர்ட்-பீர்க்கு உட்பட்டவை. மற்ற இரண்டு முறைகளான நிற அளவியல் தரம் பார்த்தலும், அளவறி வரிசை முறைகளும் இவ் விதிக்கு அப்பாற்பட்டவையாதலால் மிகப் பயனுள்ளவையாகும்.

நீர்த்தல்முறை: இம் முறையில் ஒரே ஓர் அளவறி கரைசல்தான் தயாரிக்கப்படும். நிறச்சாயல் அழுத்தமாகவுள்ள கரைசலைச் சீராக நீர்த்தலின் வழியாக அதன் அடர்வை, மற்ற கரைசலின் அடர்வுக்குச் சமமாக்கவேண்டும். பொதுவாக இப்படி நீர்த்தலை மி.லிட்டரும் அதில் பத்தில் ஒன்றுமாக அளவுக் கோடுகளுடைய கண்ணாடி அளவு உருளைகளைக் கொண்டு செய்வது வழக்கம். இவ் வுருளைகள் (படம் 62) பால்வெண்மைக் கண்ணாடித் தட்டி

னுடைய மரத்தாங்கியின்மேல் வைக்கப்பட்டிருக்கும். அக் கரைசல்களில் ஒன்றை அதன் நிறம் ஒத்திருக்கும்வரை (பக்கவாட்டில் பார்க்கும் பொழுது) நீர்க்கவும். நீர்த்தலுக்கு முன்னும், பின்னும் கரைசல்களின் பருமனை அளந்து அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலுக்குரிய தர அளவை ($T_{un.}$), அளவறி கரைசலுக்குரிய தர அளவிலிருந்து (T_{st}) எளிதில் கணக்கிடலாம்,



படம் 62. வளாவல் முறையில் நிற அளவியல் அளவீடு செய்யப் பயன்படும் அளவுக் குறியீடு செய்த உருளை.

எடுத்துக்காட்டாக, ஓர் உருளையில் அளவறி கரைசலில் ஓர் அளவு $V_{st.}$ இருப்பதாகக் கொள்வோம். வினைப்பொருளைச் சேர்த்தவுடன், கரைசலை அதன் பருமன் $V_{st.d}$ வரை[1] நீர்க்கவும். மற்றோர் உருளையில் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் ஒரு குறிப்பிட்ட பருமனளவு $V_{un.}$ இருக்கும். இத்துடன் வினைப்பொருளைச் சேர்த்தபிறகு, நீரைவிட்டு அதன் பருமன் $V_{un.d}$ வரை நீர்த்து அதன் நிறமும் சமமாயிருக்கும்படி செய்யவேண்டும். இரு நீர்த்த கரைசல்களின் தர அளவுகளையும் ($T_{st.d}$ மற்றும் $T_{un\,d}$) கணக்கிடுவோம். மூலஅளவறி கரைசலில் மி.லி. பருமனில் அளவிடப்படவேண்டிய தனிமத்தில் $T_{st.}$ கி. இருப்பதாகக் கொள்வோம். தனிமத்தின் எடுத்துக்கொண்ட மொத்த அளவு $T_{st.} V_{st.}$ கிராம்கள் ஆகும். நீர்த்தலுக்குப் பிறகு இந்த எடையளவு தனிமம் $V_{st\,d}$ மி.லி. பருமனில் உள்ளது. ஆகையால்,

$$T_{st.d.} = \frac{T_{st} V_{st.}}{V_{st.d}} \qquad (1)$$

இவ்விதமாக அளவறியவேண்டிய கரைசலுக்குக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$T_{un.d} = \frac{T_{un.} V_{un.}}{V_{un.d}} \qquad (2)$$

நீர்த்த இரு கரைசல்களின் நிறங்களும் சமமாகையால் $T_{un.d} = T_{st.d}$ எனக் கொள்ளலாம். ஆகவே, 1ஆவது 2ஆவது சமன்பாடுகளின்படி கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$\frac{T_{un.} V_{un.}}{V_{un.d.}} = \frac{T_{st.} V_{st.}}{V_{st.d.}}$$

1 நீர்த்த அளவறி கரைசலின் கையிருப்பைப் பொதுவாக 'அளவறி நடைமுறை' அல்லது எளிதாக 'அளவறி' கரைசல் எனக் கூறுவது வழக்கம்.

மேலும்,

$$T_{un} = T_{st.} \frac{V_{st} \cdot V_{un \cdot d}}{V_{un} \cdot V_{st \cdot d}} \quad (3)$$

நீர்த்தல் முறையில் முடிவுகளைக் கணக்கிட இவ் வாய்பாடு பயன்படும். ஒத்துப் பார்க்கவேண்டிய கரைசல்களின் நிறம் ஓர் அளவுக்கு ஒன்றோடொன்று ஒத்திருந்தால்தான் இம்முறை பயன் தரும். நிறவேற்றுமை அதிகமாயிருப்பின் முடிவுகள் துல்லியமாக யமையாது.

சரியீட்டுமுறை : லாம்பர்ட்-பீர் விதிக்குட்பட்டதும், மிகவும் பயனுடைய நிற அளவியல்முறையானதுமான இம் முறையின் தத்துவத்தை முன்பே பார்த்தோம். அளவறி கரைசல், அளவிட வேண்டிய கரைசல் ஆகிய இரு கரைசல்களின் நிறச்சாயல் வேற்றுமை நீக்கப்பட்டுப் பொருத்தமான அளவுக்கு ஓர் அடுக்கின் கனஅளவை மாற்றியமைப்பதன்மூலம் கரைசல்கள் சரியீடு செய்யப்படும். லாம்பர்ட்-பீர் விதிக்குக் கீழ்ப்படியும் நிறமுள்ள பொருள்களின் கரைசல்களுக்கு, நிறச்சாயல்கள் சமமானால், கரைசலின் கனஅளவையும் அதன் அடர்வையும் பெருக்குத் தொகை, அளவறி கரைசலுக்கும், அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலுக்கும் சமமாயிருக்கும். அதாவது,

$$C_{un} \cdot h_{un} = C_{st} \cdot h_{st}$$

ஆகவே,

$$C = C_{st} \cdot \frac{h_{st}}{h_{un}} \quad (4)$$

சரியீட்டு முறையில் முடிவுகளைக் கணக்கிட இவ் வாய்பாடு பயன்படும்.

கரைசல்களில் ஒன்றின் ஆழத்தை மாற்றுவதன்மூலம் நிறங்களை ஒத்துப் பார்க்கப் பயன்படும் சிறப்புப் பண்புள்ள கருவிக்கு நிற அளவுமானி எனப் பெயர். பெருமளவில் பயன் படுத்தப்படும் நிற அளவு மானிகளைப்பற்றி 122ஆவது பிரிவில் விவரிக்கப்படும்.

நிறஅளவு பார்த்துத் தரம் பார்த்தல் : இம் முறையிலும் ஒரே ஓர் அளவறி கரைசல் மட்டும் தயார் செய்தால் போதும். ஒரு பியூரெட் வழியாக அளவிடப்பட வேண்டிய கூறின் அளவறி கரைசலைச் சேர்ப்பதன்மூலம் அதன் அடர்வைச் சீராகக் கூட்டி, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் நிறத்துடன் ஒத்திருக்கும்படி அதன் நிறத்தைச் சரிப்படுத்த வேண்டும்.

அளவீடுகளுக்கு, 2–2·5 செ.மீ. விட்ட அளவும், 25–30 செ.மீ. உயரமும் உள்ள ஒத்த உருளைகள் இரண்டு இங்குப் பயன்படுத்தப்படும். நிறத்தை உண்டாக்குவதற்குத் தேவையான வினைப் பொருளுடன் அளவிடப்படவேண்டிய பொருளையும் சேர்த்து ஓர் உருளையில் எடுத்துக்கொள்ளவும். அளவறி கரைசலை மற்றோர் உருளையில் தயாரிக்கவும். இவ் வுருளையில் அளவறி கரைசலுடன் கூட, முதல் உருளையில் உள்ள அளவு வினைப்பொருளும் கூடியவரை அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் உள்ள மாசுகளும் (உப்புகள் அமிலங்கள் முதலியன) உள்ளன. இரு கரைசல்களையும் நீரை விட்டுச் சமபருமனளவுக்கு நீர்த்துப் பிறகு, நிறஅளவைத் தரம் பார்க்கவேண்டும். அளவிடப்பட வேண்டிய கூறின் அளவறி கரைசலைப் பியூரெட்டிலிருந்து, இரண்டாவது உருளையில் சீராகச் சேர்த்து, நன்றாகக் கலக்கிவிட்டு (வினைப்பொருளும் மாசுப் பொருளும் உள்ளது) அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் நிறத்துடன் சரியாக ஒத்திருக்கும்படி செய்யவேண்டும். இதற்குத் தேவையான அளவறி கரைசலின் பருமன் கணிசமாக இருந்தால், அதாவது, அவ் வுருளையில் கரைசலின் பருமன் அளவுக்கு மீறி உயர்ந்தால், அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலையும் இதே அளவுக்கு நீரைவிட்டு விளாவவேண்டும்.

பியூரெட்டின் காட்சிப் பதிவிலிருந்து சேர்க்கப்பட்ட அளவறி கரைசலின் பருமனைக் கண்டு அதன் தர அளவைக் கொண்டு பெருக்கவும். மேலே குறிப்பிட்டபடி தயார் செய்த அளவறி கரைசலில் உள்ள தனிமத்தின் அளவை இவ்வகையில் கணக்கிடலாம். இக் கரைசலின் நிறம் அளவறி கரைசலின் நிறத்துடன் ஒத்திருப்பதாலும், இரு கரைசல்களின் பருமன்களும் சமமானதாலும் கணக்கிடப்படவேண்டிய தனிமத்தின் எடையும் இரண்டு கரைசல்களிலும் சமமாயிருக்கவேண்டும். நிற அளவியலில் தரம் பார்க்கையில், நிறமுள்ள பொருள் லாம்பர்ட்-பீர் விதிக்குட்படத் தேவையில்லை. இம் முறை கூடியவரை துல்லியமான முடிவுகளைக் (ஒத்திட்டுப் பார்க்கப்படும் பிழை 2·5% ஆகும்) கொடுப்பதால் நடைமுறையில் வெகுவாகப் பயன்படும்.

அளவறி வரிசைமுறை: இம் முறையில் அளவறி கரைசல்கள் ஒன்றன்று; பல கரைசல்களை அளவிட வேண்டிய தனிமத்தை அடர்வு உயரும் வகையில் வரிசையாகப் பல கரைசல்களாகத் தயார் செய்யவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, இம் முறையில் செம்பை அளவிடுகையில், ஒத்த சோதனைக் குழாய்களில் $CuSO_4$ அளவறி கரைசலைத் தொடர்ந்து சீராக அடர்வு உயரும்படி அளந்தெடுத்து, சம பருமனுள்ள NH_4OH கரைசலை ஒவ்வொரு குழாயிலும் சேர்த்து, Cu^{++} அயனிகளை

நல்ல அழுத்தமான நிறமுடைய $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அணைவாக மாற்றி, ஒவ்வோர் குழாயிலுள்ள கரைசலையும் சுமார் 20 மி.லி. வரை நீரைவிட்டு விளாவவும். இப்படிச் செய்தால் நிற அளவியல் அளவுகோல் கிடைக்கும். கரைசலில் பல அடர்வுள்ள Cu^{++} அயனிகளுக்குப் பொருத்தமான நிறங்களை இவ் வகையில் அடையலாம்.

அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலையும் இவ்விதமாக NH_4OH கரைசலைச் சேர்த்து, முன் பார்த்த அதே சூழ்நிலைகளில் இதையும் நீரைக் கொண்டு விளாவி விடவும். இதன் நிறத்தை அளவறி நிற வரிசையுடன் ஒத்திட்டுப் பார்க்கவும்.

ஒத்திட்டுப் பார்க்கும் இரு கரைசல்களையும் அதே சூழ்நிலை களில் வைத்தால், சம அளவு நிறமுள்ளவற்றில் சம அளவு செம்பு கலந்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, அளவிடப்பட வேண்டிய கரை சலின் நிறம், 4 மி.கி. Cu^{++} அயனிகளை 20மி.லி. கரைசலில் கொண்டுள்ள கரைசலின் நிறத்திற்குச் சமமானால், அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலில் 20 மி.லி. பருமனிலும் இதே அளவு செம்பு தான் உள்ளது. பிந்திய கரைசலின் நிறம் 4 மி.கி. செம்பு உள்ள கரைசலின் நிறத்தைவிட அதிகமாகவும் ஆனால் 4·5 மி.கி. செம்பு உள்ள கரைசலின் நிறத்தைவிடக் குறைவாகவும் இருந்தால், அதிலுள்ள Cu^{++} அயனியின் அளவு இரு கரைசல்களில் உள்ள வற்றிற்கு இடையில் உள்ளதாக எடுத்துக்கொண்டு சுமாராக 4·25 மி. கி./20மி.லி. எனக் கொள்ளலாம்[1].

அளவறி வரிசைமுறையில், அளவிடப்படவேண்டிய கரைசல் மற்றும் அளவறி கரைசல் ஆகிய இரண்டின் அடர்வுகளும் சம மாகையால், லாம்பர்ட்-பீர் விதிக்கு உட்படாத பொருள் களுக்கும் இம் முறையைப் பயன்படுத்தலாம். எளிமையும், வேகமும் இம் முறையின் நன்மைகளாகும். இருப்பினும், ஏராள மான அளவீடுகளைச் செய்தால்தான் இம் முடிவு உண்மையாகும். ஒரு தடவை அளவீடு செய்வதற்கு, அளவறி அளவுகோலைத் தயாரிக்கச் செலவிட்ட நேரம் மிக அதிகமாகும். மேலும், நேரமாக ஆக, நிறம் மாறினாலும், நிறமுள்ள பொருளில் வேதி மாற்றங் களினால் நிறம் மாறினாலும் இம் முறை பயனபடாது. இவ் வகை யாக நிலைப்புத் தன்மை குறையும் சமயங்களில், அளவுகோலை அடிக்கடி சரிபார்த்துப் புதுப்பிக்கவேண்டும். சில வேளைகளில், உருவாகும் நிறமுள்ள சேர்மத்திலிருந்து அளவுகோலைத் தயாரிக் காமல் அப்பொருளைப் போல நிறமுள்ளதும் வேதிமுறைப்படி

1 இங்குக் காப்பரை, இன்னும் துல்லியமாக, இரு முறையையும், சோதகல் முறை யையும் ஒன்றுசேர்த்து அளவிடலாம்.

அதிக நிலைப்புத் தன்மையுள்ளதுமான பிற பொருள்களைக் கொண்டு தயாரித்து, இப் பாதகமான நிலையைப் போக்கலாம்.

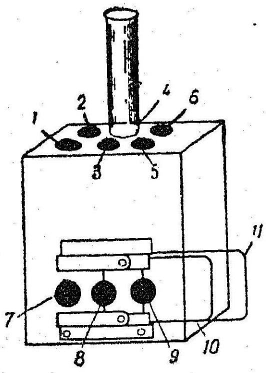
எடுத்துக்காட்டாக, பற்பல pH அளவுகளில் மீத்தைல் ஆரஞ்சு நிலைகாட்டி கொடுக்கும் நிறங்களை வெற்றிகரமாகப் பின்பற்றி, $FeCl_3$ மற்றும் $CO(NO_3)_2$ கரைசல்களை வெவ்வேறு விகிதத்தில் சேர்த்து, நன்கு நிலைத்து நிற்கக்கூடிய நிறஅளவியல் அளவுகோலைப் பெறலாம். சில வேளைகளில் பொருத்தமாகத் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட கண்ணாடிகள் (ஒளி வடிப்பான்கள்) அல்லது காகிதத்தின்மேல் அச்சுப் பதித்த நிற அளவுகோல்கள், அளவறி கரைசல் வரிசைகளுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுகின்றன. ஒத்துப் பார்க்கையில் குறைந்த துல்லியமான முடிவு போதுமென்றால் இவ்வகையான அளவறி சாதனங்களைப் பயன்படுத்தலாம்.

நிற அளவியல் அளவுகோலைத் தயாரிக்கையில், அளவிடப்பட வேண்டிய தனிமத்தின் குறைந்தபட்ச அடர்வை, பயன்படுத்தப் படும் வினையின் உணர்வு நுட்பத் தொடக்கத்துக்கு அருகில் எடுத்துக்கொள்வது வழக்கம். உயர்ந்தபட்ச அடர்வு, குறைந்த பட்ச அடர்வைப் போல் 20 மடங்குக்குமேல் அதிகமாக இருக்கக் கூடாது. ஏனெனில், அழுத்தமாகவுள்ள நிறச் சாயல்களைக் கண் பார்வை கொண்டு ஒத்துப்பார்த்து முடிவுகட்டுவது நம்ப முடியாத முடிவாகும்.

கண் பார்வையில் நிறங்களை ஒத்துப் பார்க்கத் தேவைப்படும் பின்னணிச் சூழலைத் தேர்ந்தெடுப்பது மிகமிக முக்கியம். பிரகாசமான வெளிச்சம் வெளிவரும் ஜன்னல்களுக்கெதிரில் நிறமுள்ள கரைசல்களைச் சோதிப்பது கூடாது. அப்படிச் செய்தால் அளவுக்குமீறிய ஒளி கண்ணில்படுவதால் எளிதில் கண் சோர்வடையும். பால் வெண்மைக் கண்ணாடியைப் பின்னணியாக வைத்து நிறங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்ப்பது நல்லது. அல்லது நன்கு வெளிச்சமூட்டப்பட்ட அறையில் சிதறிய ஒளியில் வெண்மையான காகிதத்தைப் பின்னணியாகக் கொண்டும் சோதிக்கலாம். 63ஆவது படத்தில் காட்டிய கருவியைக் கொண்டு நிறங்களை ஒப்பிடுதல் எளிது.

நிற ஒப்பீடு செய்யும் கருவி வேறொரு காரணத்தாலும் வசதி படைத்தது எனலாம். ஏனெனில், அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலின் உள்ளார்ந்த நிறத்தை (அதிக அழுத்தமில்லாம லிருப்பின்) அதன் உதவி கொண்டு விலக்கிவிடலாம். இதைச் செய்வதற்கு, சேர்க்க வேண்டிய வினைப்பொருளுடன் அளவிடப் படவேண்டிய கரைசலையும் கொண்ட ஒரு சோதனைக் குழாயை நிற ஒப்பீடு செய்யும் கருவியின் 4 என்று குறிப்பிட்ட குழியில்

வைத்து அதே போன்ற மற்றொரு சோதனைக் குழாயில் நீரை எடுத்து 3 என்று குறிப்பிட்ட குழியில் வைக்கவும். இவற்றிற்குப் பொருத்தமான, அளவுகோலிலிருந்து கிடைத்த அளவறி கரைசல்களை 2, 6 என்ற குழிகளில் வைக்கவேண்டும். அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலில் வினைப்பொருளைச் சேர்க்காமல், 1, 5 என்ற குழிகளில் வைக்கவும். கிடைமட்டத்திலுள்ளதும் கருவி வழியாகச் செல்வதுமான 7, 8, 9 என்று குறிப்பிட்ட திறந்த குழாய்களின் வழியாக நிறங்களைச் சோதிக்கவும்.



படம் 63. நிற ஒப்பீடு செய்யுங் கருவி

(1, 2, 3, 4, 5, 6)-சோதனைக் குழாய்கள் வைக்கும துளைகள்; (7, 8, 9) படுக்கை வாட்டமான துளைகள்; (10, 11) ஒளி வடிப்பான்கள்.

4 என்று குறித்த குழாயில் வினைப் பொருளால் அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலில் உண்டாகும் கண் பார்வைப் பதிப்பு, கீழ்க்கண்ட காரணங்களால் உண்டானவை. (1) வினைப்பொருளும், அளவிடப்பட வேண்டிய தனிமமும் சேர்ந்து கிடைத்த சேர்மத்தின் நிறம், (2) நிறமுள்ள அயலான பொருள்கள் அல்லது அயனிகளைச் சார்ந்ததும், சோதனைக்குட்பட்டதுமான கரைசலின் உள்ளார்ந்த நிறம். நிற ஒட்பீட்டுக் கருவியில், இக் கரைசல்கள் வழியாகச் செல்வதோடுகூட, வினைப்பொருளால் நிறமுண்டாக்கப்படாத, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசல் (1,5 ஆகிய குழாய்கள் வழியாக), கண் வழியாகவும் ஒளி செல்வதால், மேற்குறித்த விதமாகவே இங்கும் ஒளியியல் நிறச் சேர்க்கை உண்டாகும். இவ் வகையில், அளவீட்டு முடிவின்பால் கரைசலின் உள்ளார்ந்த நிறத்தின் செல்வாக்கு விலக்கப்படும். நிற ஒப்பீட்டுக் கருவியிலுள்ள கிடைமட்டக் குழாய்களுக்குப் (7, 8, 9) பின்னல், (10, 11) என்ற ஒளி வடிப்பான்களைச் சில வேளைகளில் பயன்படுத்துவதுண்டு. இவ் வொளி வடிப்பான்கள் இருக்கையில், நிறச் சாயல் முனைப்புகளின் வேறுபாடுகள், எளிதில் கண்டு கொள்ளக்கூடிய நிழற் சாயல் வேறுபாடுகளாக மாற்றப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, நீலநிற ஒளி வடிப்பானைப் பயன்படுத்தி மஞ்சள் நிறக் கரைசல்களை ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால் மஞ்சள் நிறம் கூடக்கூட, பச்சைநிறம் உயர்ந்து தெரியும்.

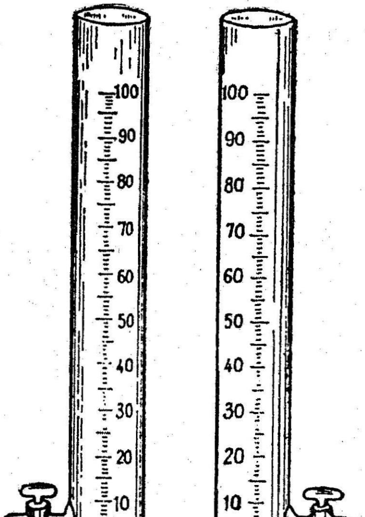
அளவறி வரிசையில் உள்ள கரைசல்களில் இரண்டுக்கு மிடையில் உள்ள நிறமாக அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின்

நிறம் அமையுமானால், அளவறி வரிசை முறையையும், நீர்த்தல் முறையையும் ஒன்றுபடுத்திய முறையைக் கொண்டு மேலும் திட்பமுள்ள முடிவை அடையலாம். அளவுகோலில் குறைந்த அளவு நிற முனைப்புக் கொண்ட கரைசலின் நிறத்துடன்கூட ஒத்திருக்கும் வகையில் அமையும்படி அளவிடவேண்டிய கரைச லுடன் நீரைச் சேர்க்கவேண்டும். அளவிடவேண்டிய கரைசலின் பருமப் பெருக்கின் அளவிலிருந்து அளவிடப்படவேண்டிய தனி மத்தின் அளவை எளிதில் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, 4 மி.கி. Cu^{++} அயனிகளைக் கொண்ட, 20 மி.லி. அளவறி கரை சலின் நிறத்துடன், 20 மி. லிட்டரை 22 மி. லிட்டராக நீர்த்த அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் நிறம் ஒத்திருப்பின், அளவிடப் படவேண்டிய கரைசலிலுள்ள Cu^{++} அயனிகளின் அளவு வருமாறு :

$$\frac{4 \times 22{\cdot}00}{20{\cdot}00} = 4{\cdot}4 \text{ மி.கி. ஆகும்.}$$

122. நிற ஒப்பீடு செய்யும் கருவிகள் (Colorimeters)

பால் நிறக் கண்ணாடித் தட்டியை மேல் வைத்த மரத் தாங்கியில் சம அளவுள்ளதும் அளவுக்குறியீடு செய்ததுமான இரண்டு பீங்கான் உருளைகள் 64 ஆவது படத்தில் காட்டிய படி அமைந்துள்ள நிற அளவு மானிக்கு, வடியும்வகை நிற அளவுமானி எனப் பெயர்.

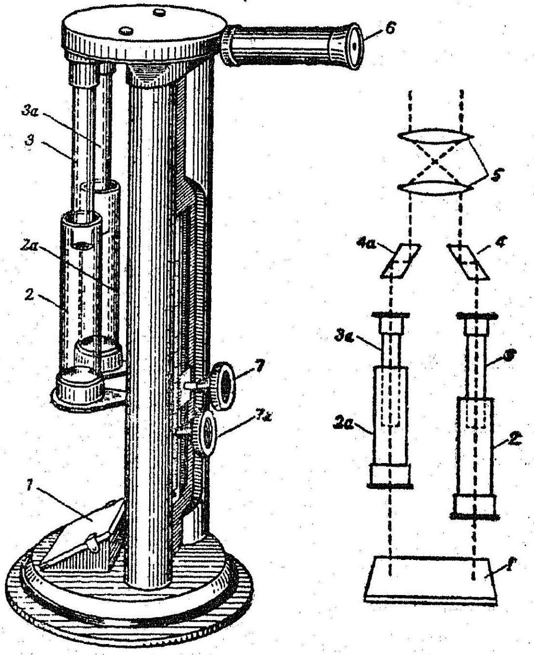


படம் 64. வடியும்வகை நிற அளவுமானி

இவ்வுருளைகளுக்கடியிலுள்ள திருகு அடைப்பானைக் கொண்டு அவற்றிலுள்ள திரவத்தை வெளியாக்கலாம். அளவறி கரைசலை ஓர் உருளையிலும், அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலை மற்றோர் உருளையிலும் வைக்கவும். இரு உருளைகளையும் மேலிருந்து நோக்கிக் கொண்டே, நிற முனைப்பு அதிகமாகவுள்ள கரைசலைச் சீராக வெளியேற்றி, வெளியேறும் கரைசலை ஓர் உலர்ந்த குவளையில்

பிடிக்கவேண்டும். இரண்டு உருளைகளிலுமுள்ள கரைசல்களின் நிறம் ஒரே அளவுக்கு வந்ததும் கரைசலை வெளியேற்றுவது நிறுத்தப்படும். உருளைகளிலுள்ள அளவுக் குறிகளிலிருந்து அளவறி கரைசல் மற்றும் அளவறியப்பட வேண்டிய கரைசல் ஆகிய இரண்டின் ஆழங்களை அளந்து, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் அடர்வை 4 ஆவது வாய்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம். மேலும், அதிகத் திட்பமுடைய முடிவுகளுக்குச் சோதனையைப் பலமுறை திரும்பத் திரும்பச் செய்து, ஒவ்வொரு கரைசலுக்கும், சராசரிக் காட்சிப் பதிவை எடுத்துக்கொள்ளவும் h_{st} மற்றும் h_{un} ஆகியவற்றின் சராசரி மதிப்புகள் கணக்கிடலுக்கு எடுத்துக் கொள்ளப்படும்.

65 ஆவது படத்தில் காட்டியுள்ள மூழ்குவகை நிற அளவு மானி பரவலாகப் பயன்படுகிறது.



படம் 65. மூழ்கும் வகை நிற அளவுமானியும் அதன் வழியாக ஊடுருவிச் செல்லும் ஒளியின் எளிதாக்கப்பட்ட பாதையும்

(1) ஆடி; (2 2a) கிண்ணங்கள்; (3, 3a) கண்ணாடி உருளைகள்; (4,4a) பட்டகங்கள்; (5) வில்லைகள்; 6) கண்ணருகு கருவி; (7.7a) திருகு வட்டங்கள்.

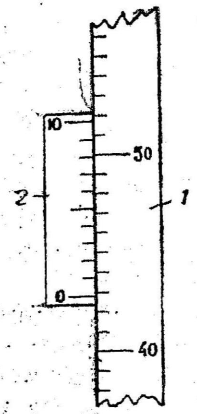
1 என்று குறிப்பிட்ட கண்ணாடியின்மேல் விழும் ஒளி, மேல் திசை நோக்கிப் பிரதிபலிக்கப்பட்டு, 2, 2a என்று குறிக்கப்

பட்டுள்ள கிண்ணங்களிலுள்ள அளவறி மற்றும் அளவிடப்படும் கரைசல்கள் வழியே வெளியேறும். 3, 3a என்று குறிக்கப்பட்ட திட வடிவக் (வெறுமையான, ஆனால் இருபுறமும் அடைக்கப் பட்ட) கண்ணாடி உருளைகள் வழியாக ஒளி ஊடுருவிச் சென்று, 4, 4a என்று குறிப்பிட்டுள்ள பட்டகங்களில் இருமுறை உட்புறமாக எதிரொலிக்கப்பட்டு 5 என்று குறிக்கப்பட்டுள்ள வில்லை களின் வழியாகக் கண்ணை அடையும். 6 என்று குறிப்பிட்டுள்ள கண்ணருகு கருவி வழியாக நோக்குபவர் பார்த்தால், புலம் ஒரு வட்டம் அதன் விட்டம் வழியாக வெட்டிய இரு பாதிகளாகத் தெரியும். அளவறி கரைசல் வழியாக வெளியேறும் ஒளியால் ஒரு பாதியையும், அளவறியப்படவேண்டிய கரைசல் வழியாக வரும் ஒளி மற்றொரு பாதியையும் பிரகாசப்படுத்தும். இந்த ஏற்பாட்டின் படி நிறங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்ப்பது மிக எளிது. இரண்டில் ஒரு கரைசலின் ஆழத்தை மாற்றியமைப்பதன்மூலம் நிறங்களை ஒப்பிட்டால் துல்லியமாக முடிவை அடையலாம். கருவிக்குப் பின்னால் உள்ள 7, 7a என்று குறிக்கப்பட்டுள்ள திருகுகளைத் திருகி, இரண்டிலொரு கிண்ணத்தை மேலே தூக்கவும் கீழிறக்கவும் செய்யலாம். இப்படிச் செய்தால், 3 அல்லது 3a என்று குறிக்கப் பட்டுள்ள உருளை மூழ்கிய ஆழம் மாறுவதற்கு வழியுண்டாகும். அதனால் ஒளி ஊடுருவிச் செல்லும் கரைசலின் கனஅளவும் மாறும்.

இரு கரைசல்களின் ஆழங்களையும் (h_{st} மற்றும் h_{un}) கருவிக்குப் பின்புறமாக அமைந்துள்ள பிளவுகளின் பக்கமாக வைத்துள்ள (மி.மீட்டர் அளவுகள்) அளவுகோல்களைக் கொண்டு அளக்கலாம். இப் பிளவுகளுள் இரண்டு சிறு வெர்னியர் அளவு கோல்கள் பொருத்தப்பட்டிருக்கும். இவ் வெர்னியர்களைத் திருகு களைக் கொண்டு திருகி, மி.மீட்டரில் பத்தில் ஒரு பங்கையும் அளந்தறியலாம். 2, 2a என்று குறிக்கப்பட்டுள்ள கிண்ணங்கள் வைக்கப்பட்டிருக்கும் தட்டுகளுடன் வெர்னியர்கள் பொருத்தப் பட்டிருக்கும். குமிழ்களைத் திருப்பினால், கிண்ணங்களுடன்கூட வெர்னியர்களும் நகரும்.

காட்சிப் பதிவு செய்யும் பொழுது, 2 என்று குறிக்கப்பட்ட (படம் 66) வெர்னியரில் உள்ள பூஜ்யக் கோட்டிற்கு அடியில் உள்ள 1 என்று குறிப்பிட்டுள்ள அளவுகோலிலுள்ள அளவுகோட்டின் மதிப்பைக் குறிக்கவும். அளக்கும் ஆழத்தின் அளவை முழு மி.மீட்டரில் காணலாம்: மி.மீட்டரில் பத்தில் ஒன்றை அளப்பதற்கு, ஏதாவது, ஓர் அளவுகோல் கோட்டுடன் எந்த வெர்னியர் கோடு ஒன்றி நிற்கிறது என்று காணவும். எடுத்துக் காட்டாக, வெர்னியர் அளவுகோலிலுள்ள பூஜ்யக் கோடு

42ஆவது அளவுகோட்டைத் தாண்டி நிற்பதானால், ஏழாவது வெர்னியர் கோடு அளவுகோலிலுள்ள கோட்டுடன் ஒன்றியிருப்பதாகக் கொண்டால், திரவத்தின் ஆழம் 42·7 மி.மீ. ஆகும்.



படம் 66. வெர்னியர் காட்சிப்பதிவு

அளவீடு செய்வதற்கு, 3 அல்லது 3*a* என்று குறிப்பிட்டுள்ள கண்ணாடி உருளைகள் கரைசலில் பாதி அளவு மூழ்கியிருக்கும்படி கிண்ணங்களில் ஒன்றைச் சீரமைக்கவேண்டும். திருகைக் கொண்டு, இரண்டு பாதிகளும் சமமான நிறச் சாயலைக் கொண்டிருக்கும்வரை மற்றொரு கிண்ணத்தை இடம் மாற்றவேண்டும். பிறகு, அளவறி கரைசல், மற்றும் அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசல் ஆகியவற்றின் ஆழங்களைக் காட்சிப் பதிவு செய்து, 4ஆவது வாய்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் அடர்வைக் கணக்கிடவும்.

நிற அளவுமானியைப் பயன்படுத்தும்பொழுது, 3, 3*a* என்ற உருளைகளின் வழியாக ஒளி ஊடுருவுவதால், அவ்வுருளைகளின் கீழ்ப்பக்கத் தகடுகளில் கீறி, கோடுகள் உண்டாக்கக்கூடாது. இத் தகடுகள் கெடுக்கப்பட்டால் நிற அளவுமானி பயன்படாது. நிற அளவுமானியில் கரைசல்களை ஊற்றுவதற்காக வெளியிலெடுக்கும்பொழுது இத் தீங்கு விளைவது வழக்கம். வட்டமான குமிழைக் கொண்டு கிண்ணங்களை அடிமட்டம்வரை இறக்கிய பிறகுதான் அவற்றை வெளியிலெடுக்க வேண்டுமென்ற விதியைக் கட்டாயமாகப் பின்பற்ற வேண்டும். 3, 3*a* என்ற உருளைகளைக் கீழிறக்கும்பொழுது, கிண்ணங்களிலுள்ள கரைசல் வழிந்துவிடாமல் மிகவும் எச்சரிக்கையாகப் பார்க்கவேண்டும். இதைக் கீழ்க்கண்டபடி செய்யலாம். கிண்ணங்களை மேல்மட்டம் வரை தூக்கி, கழுவு குடுவையிலிருந்து காய்ச்சி வடித்த நீரால் கிண்ணங்களை அநேகமாக முழுவதும் நிரப்பவும். இப்பொழுது கிண்ணங்களை அவற்றின் அடிமட்ட நிலைக்கு இறக்கி, திரவமட்டத்தை ஒரு பென்சிலால் குறிக்கவும்.

பிறகு அளவறி கரைசலையும், அளவறிய வேண்டிய கரைசலையும் இக்கோடுகள்வரை ஊற்றவும்.

நிற அளவு மானியைப் பயன்படுத்தும்பொழுது கண்ணுக்குச் சோர்வும், அலுப்பும் வராமல் பார்க்கவும். அப்படியானால்,

பலமுறை பார்த்த பிறகு, நிறவேறுபாட்டில் சிறு அளவுகளைக் கண்டுகொள்ள முடியாது. ஆகையால், காட்சிப் பதிவுகளை இருட்டறையில்தான் செய்யவேண்டும். ஒவ்வொரு 20 வினாடிகளுக்கொருமுறை 30–40 வினாடிகள்வரை கண்களுக்கு ஓய்வு கொடுக்கவேண்டும். முதலில் ஒரு கண்ணாலும், பிறகு மற்றொரு கண்ணாலும் மாற்றி மாற்றிக் காட்சிப் பதிவு செய்வதும் கூடும்.

நிற அளவுமானியின் மிக முக்கியமான சாதகங்களில் ஒன்று, காட்சிப் பதிவுகளைத் திரும்பத்திரும்ப எடுத்து, ஒரே தடவை காட்சிப் பதிவு செய்வதில் உண்டாகும் சரிசம வாய்ப்புள்ள பிழையை வெகுவாகக் குறைக்கலாம். ஆகவே, அளவறி கரைசல், மற்றும் அளவிடவேண்டிய கரைசல் ஆகியவற்றின் நிறங்களை நிற அளவுமானியில் பலமுறை திரும்பத்திரும்ப ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவேண்டும். நிற அளவுமானியின் ஒளியியல் அமைப்பில் உள்ள குற்றங்குறைகளைப் போக்குவதற்கும், இரு கரைசல்களும் வெவ்வேறு அளவுகளில் ஒளியூட்டப்படுவதால் உண்டாகும் விளைவுகளுக்கும், பல காட்சிப் பதிவுகளுக்குப் பிறகு, கிண்ணங்களை மாற்றிக் காட்சிப்பதிவுகளை மீண்டும் செய்யவும். லாம்பர்ட்-பீர் விதியை அடிப்படையாகக் கொண்டு தருவித்த 4ஆவது சமன்பாட்டைப் பொறுத்துச் சரியீட்டு முறையில் அளவீடுகள் செய்யப்படுவதால், நிறமுள்ள பொருள் இவ் விதிக்கு உட்பட்டால்தான் இம் முறையைப் பயன்படுத்தமுடியும்.

123. ஒளி நிற அளவியல் (Photo Colorimetry)

நிறங்களை ஒப்பிடுவதற்கு, மேலே விவரிக்கப்பட்ட நேரில் பார்க்கும் முறையைத் தவிர, பிற முறைகளும் உண்டு. எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து,

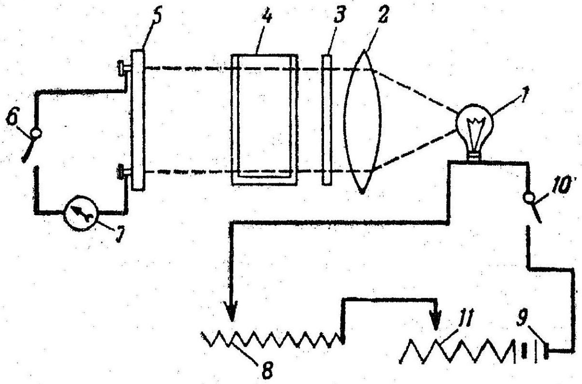
$$I_t = I_0 \times 10^{-\varepsilon hc}$$

ஒரு கரைசலின் வழியாக ஊடுருவிச் செல்லும் ஒளியின் முனைப்பு அளவு அதன் அடர்வைப் (C) பொறுத்து மாற்றமடைவதோடு கூட, அதாவது கரைசலின் ஆழத்தோடுகூட (h), படுகதிர் ஒளிக் கற்றையின் முனைப்பு I_0 ஐயும் பொறுத்திருக்கும். கரைசலுக்குள் ஒளிபுகுவதற்குமுன், இடைத்திரை வழியாகச் செலுத்தினால் ஒளியின் முனைப்பு I_0 ஐக் கூட்டிக் குறைக்கமுடியும்.

இடைத்திரை முறையின் தத்துவம் இதுதான். இம் முறை இங்கு விவரமாகக் கொடுக்கப்படவில்லை. அதேபோல் ஒளிநிற அளவியலைப்பற்றியும் மேலெழுந்த வாரியாகப் பார்ப்போம். ஒளி நிற அளவியல் அளவீடுகளில் கரைசலிலிருந்து வெளியேறும் ஒளிச்சாயலின் முனைப்பை; ஒளி மின்கலத்திலிருந்து வரும்

மின்னோட்டத்தின் வலிமையைக் கொண்டு அளவிட வேண்டும். ஒளி மின்கலத்திலுள்ள நுட்பமான பரப்பின்மேல் ஒளி படுவதால் உண்டாகும் மின்னாற்றல், மின்சுற்றில் இணைக்கப்பட்ட மின்னோட்டமானியால் பதிவுசெய்யப்படும். சிறப்புப் பண்புள்ள, ஒளிநிற அளவுமானிகள் இவ் வேலைக்குப் பயன்படும். அவை இரண்டு வகைப்படும். அவையாவன: ஒற்றை ஒளிக்கற்றை வகை; இரட்டை ஒளிக்கற்றை வகை.

A. L. டேவிடோவின் ஒற்றை ஒளிக்கற்றை ஒளிநிற அளவுமானி 67ஆவது படத்தில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. 1 என்று



படம் 67. ஒற்றை ஒளிக்கற்றை நிற அளவுமானியின் விளக்கப்படம்

1. வெண்சுடர் விளக்கு; 2. வில்லை; 3. ஒளிவடிப்பான்; 4. குவளை; 5. ஒளிமின்கலம்; 6. சுவிட்சு; 7. மின்னழுத்தமானி; 8. நுண்ணளவு மின்தடைமாற்றி; 9. மின்கல அடுக்கு; 10. சுவிட்சு; 11. பேரளவு மின்தடைமாற்றி.

குறிப்பிட்ட விளக்கிலிருந்து வெண்சுடர் ஒளிக் கதிர்களை 2 எனக் குறிக்கப்பட்ட வில்லையைக் கொண்டு இணைக்கற்றையாக மாற்றி, பொறுக்கி எடுக்கப்பட்ட பொருத்தமான ஒளிவடிப்பு 3 வழியாகச் செலுத்தி, 4 என்று குறிப்பிட்ட குவளையிலுள்ள கரைசல் வழியாகச் சென்று, 6 எனக் குறிப்பிட்ட சுவிட்சு, மற்றும் 7 என்ற மின்னோட்டமானி ஆகியவற்றுடன் தொடர்புள்ள 5 என்ற ஒளிக் கலத்தின்வழிச் செல்லும். ஒளியின் பிறப்பிடம் 6–12 வோல்ட் விளக்காகும். 9 என்று குறித்த பாட்டரியால் மின்னூட்டப்படும் இவ் விளக்கு, பேருந்துகளிலுள்ள விளக்கைப் போன்றது.

கருவி துல்லியமாகச் செயல்படுவதற்கு, ஒளிச்சாயல் செறிவு மாறாமல் இருக்கவேண்டும். மின்சுற்றிலுள்ள இரண்டு மின்தடை மாற்றிகளைக் கொண்டு, விளக்கின் உலோகக் கம்பி இழையைக்

சூடேற்றவேண்டும். 11என்ற மின்தடைமாற்றி தோராயமாக மாற்றுவதற்கும் 8 என்ற மின்தடை நுண்ணளவில் மாற்றுவதற்கும் பயன்படும்.

அளவிடும்பொழுது, 4 என்ற குவளையில் நீரையாவது அல்லது வெற்றுக் கரைசலையாவது[1] வைத்து, 10 என்ற ஸ்விட்சு வழியாக 1 என்ற விளக்கைப் பொருத்தி, 11, 8 என்ற மின்தடை மாற்றிகளால் விளக்கின் கம்பி இழையைச் சூடேற்றுவதைச் சரிப்படுத்தி, மின்னோட்டமானி அளவுகோலில் 100ஆவது கோட்டில் முள் நிற்கும்படி செய்யவேண்டும். பிறகு, நீரைப் (அல்லது வெற்றுக் கரைசலை) பாத்திரத்திலிருந்து எடுத்துவிட்டு, அளவறியப்படவேண்டிய கரைசலால் நிரப்பி (வினைப்பொருளைச் சேர்த்து நிறமூட்டப்பட்டது), மின்னோட்டமானியில் காட்சிப் பதிவு செய்யவேண்டும். (a_{un} ஒளிக் கலத்தின் மேல்விழும் ஒளியின் முனைப்பும் மின்னோட்டமானியின் முள் விலகலும் நேர்விகிதச் சமமாயிருப்பதால், நிறமுள்ள பொருள் அதில் இருப்பதால், கரைசலின் ஒளி அடர்த்தியைக் (D_{un}) கணக்கிட, மேலே குறித்த புள்ளி விவரங்களைப் பயன்படுத்தலாம். அதன் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டில் கணக்கிடலாம்.

$$D_{un} = \log \frac{I_0}{I_{un}} = \log \frac{100}{a_{un}} = 2 - \log a_{un}$$

லாம்பர்ட்-பீர் விதியின்படி, ஒளி அடர்த்தியும் (மாறாத அடுக்குக் கனஅளவுக்கு) கரைசலிலுள்ள அளவிடப்படவேண்டிய தனிமத்தின் அடர்வும் (C_{un}) நேர் விகித சமம் ஆகும். ஆகவே, அளவறிதலைக் கொண்டு மேலே செய்த விதமாகத் திரும்பவும் செய்யவும். அதன் ஒளி அடர்த்தியைக் கணக்கிடவும். அதாவது,

$$D_{st} = \log \frac{100}{a_{st}}$$

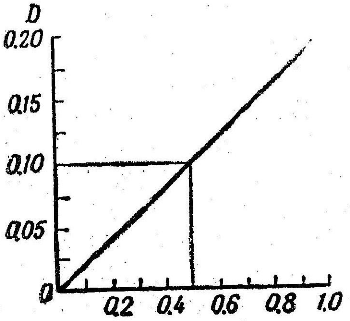
பிறகு கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

$$\frac{C_{un}}{C_{st}} = \frac{D_{un}}{D_{st}} \text{ அல்லது } C_{un} = C_{st} \frac{D_{un}}{D_{st}}$$

இருப்பினும், அளவறி கரைசலின் அடர்வுகளைச் சீராக உயர்த்திக்கொண்டு போய், அளவிடப்படவேண்டிய தனிமத்தின்

[1] பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்ட கரைசலில் உள்ளதைப் போன்ற அளவுப் பொருள்களையுடைய கரைசல். ஆனால், அளவிடப்படவேண்டிய தனிமம் இதில் இருக்காது.

பற்பல அடர்வுகளுக்குப் பொருத்தமான ஒளி அடர்த்திகளின் மதிப்புகளை ஒரே தடவையில் கண்டு தயாராக வைத்துக்கொள்வதுதான் வசதியான முறையாகும். இவ் வகையில் கிடைத்த புள்ளிவிவரங்களைக் கொண்டு அளவுத் திருத்தம் செய்யும் வரைகோட்டைத் (படம் 68) தயார்செய்து, பிறகு அளவிடப்படவேண்டிய தனிமத்தின் அடர்வை வரைபடத்தின் வழியாகக் காண்பதற்குப் பகுப்பாய்வில் பயன்படுத்தலாம்.



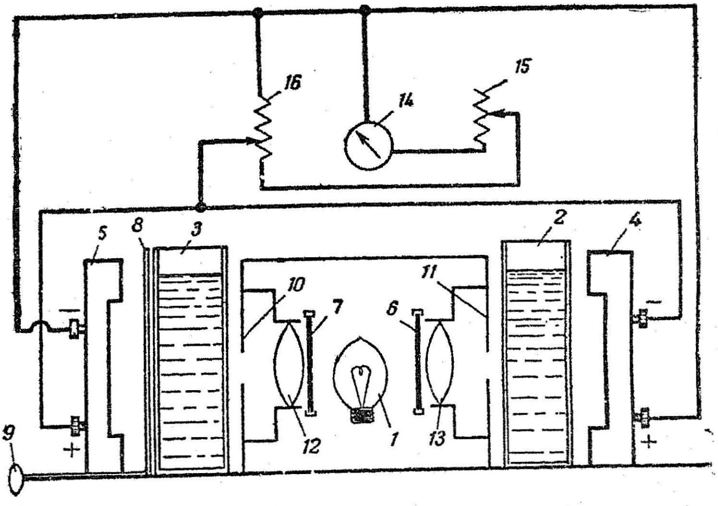
படம் 68. அளவு திருத்தம் செய்யும் வரைபடம்

இரட்டை ஒளிக்கற்றை ஒளி நிற அளவுமானிகளை வேறுபடு ஒளி நிற அளவுமானிகள் எனவும் சொல்லலாம். இஃது ஒற்றை ஒளிக்கற்றை வகையிலிருந்து கீழே விவரித்துள்ளபடி வேறுபடும். இவற்றில் பொதுவான ஒளிமூலத்துடன்கூட ஒத்ததும், சமச் சீரானதும், ஒவ்வொன்றிலும் இடைத்திரையுடையதுமான இரண்டு ஒளி அமைப்புகள் உள்ளன.

இரண்டு ஒளி மின்கலங்களையும் மின்சுற்றில் ஒன்றின் மின்னோட்டம், மற்றொன்றின் மின்னோட்டத்தை எதிர்த்து நிற்கும்படி பொருத்தவேண்டும்.

ஆகவே, அளவறி கரைசல் மற்றும் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசல் ஆகியவற்றின் நிறச்சாயல் சமமானால், அவற்றின் வழியே செல்லும் ஒளி சம வலிமையுள்ள மின்னோட்டத்தை ஒளி மின்கலங்களில் உண்டாக்கும். அதனால் இரு மின்னோட்டங்களும் சமமாகிவிடும். அப்பொழுது மின்னோட்டமானியின் முள் பூஜ்யத்திலிருப்பது, கரைசல்களின் வழியாகப் பாயும் ஒளிக்கற்றைகள் சம முனைப்புள்ளவை எனப் புலப்படுத்தும். மாறாக, ஒளி முனைப்பில் சிறிது வேற்றுமை இருப்பினும், ஒளி மின்கலங்களில் உண்டாகும் மின்னோட்டங்களிலுண்டாகும் வேறுபாட்டை எளிதில் கண்டு கொள்ளலாம். இவ் வேறுபாட்டை மின்னோட்டமானி, முள் விலகும் அளவிலிருந்து கணக்கிடலாம். அல்லது இடைத்திரை ஒன்றில் பொருத்தப்பட்ட சிறப்புப் பண்புள்ள காட்சிப் பதிவு செய்யும் முரசு வட்டத்தில் பொருத்திச் சரியீடு செய்யலாம். இக் கருவியின் சாதகம் என்னவெனில், உலோக

இழைக் கம்பி விளக்கு மின்சுற்றில் ஏற்படும் மின்னழுத்த ஏற்ற இறக்கங்களினால் முடிவு பாதிக்கப்படாது.



படம் 69. வேறுபாட்டு ஒளி நிற அளவுமானியின் விளக்கப்படம்

(1) வெண்சுடர் விளக்கு; (2. 3) குவளைகள்; (4. 5 செலீனிய ஒளிமின் கலன்கள்; (6, 7) ஒளி வடிப்பான்கள்; (8) உலோகத்திரை; (9) திரையைச் சுழற்றும் கைப்பிடி; (10, 11) ஆடி வில்லைகளுக்கு ஒளியை ஒழுங்குபடுத்தி அனுப்பும் சுருங்கி விரியக்கூடிய மறைப்பு; (12, 13) குறுக்கும் வில்லைகள்; (14) 100 அளவுகோல் பிளவுகளைக் கொண்ட மின்னோட்டமானி; (15, 16) மின்தடை மாற்றிகள்.

கணக்கிடுகையில், ஒளி நிற அளவுமுறையைப் பருமனறி பகுப்பாய்வில் பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கையில் சமான நிலையைக் கண்டுகொள்ளலாம் என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

அதற்காக உள்ள தனிச் சிறப்புப் பண்புகளையுடைய கட்டுரைகளிலும், கையேடுகளிலும், நிற அளவியல், மற்றும் ஒளி அளவியல் முறைகளின் தத்துவங்களை விவரமாகக் காணலாம்.

124. காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலில் உள்ள காப்பரை அளவிடல் (Determination of Copper in Copper Sulphate Solution)

நிற அளவியல் முறையில் காப்பரை அளவிடப் பல வழி முறைகள் உள்ளன. அமோனிய முறையும் ஃபெர்ரோசயனைடு முறையும் மிகவும் பயனுடையவை. அமோனியா முறையில் நிறத்தை உண்டாக்கப் பயன்படும் வினைப்பொருள் அமோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு ஆகும். Cu^{++} அயனியுடன் வெவ்வேறு அணைப்பு எண்களையுடைய நீலநிற அமோனிய அணைவுகளை இவ்

வினைப்பொருள் கொடுக்கும். நிற அளவியல் அளவீடுகளில் $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ மற்றும் $[Cu(NH_3)_6]^{++}$ ஆகிய அணைவு அயனிகள் வழக்கமாக உண்டாகும். எடுத்துக்காட்டாக,

$$Cu^{++} + 4NH_4OH \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{++} + 4H_2O$$

$[Cu(NH_3)_4]^{++}$ அணைவு அயனியின் நிலைப்பின்மை மாறிலியின் மதிப்பு 5×10^{-14} ஆகும். அமோனிய முறையில், அமோனியாவுடன் நிறமுள்ள அணைவைக் கொடுக்கும் நிக்கலும், கோபால்ட்டும் காப்பரை அளவிடுகையில் குறுக்கிடுகின்றன. அமோனியாவுடன் அரிதிற்கரையும் ஹைட்ராக்ஸைடுகளைக் கொடுக்கும் எதிர் அயனிகளான Fe^{+++}, Al^{+++}, Mn^{++}, Pb^{++} Sn^{++}, Bi^{+++}, Hg^{++} போன்ற அயனிகளும் குறுக்கிடும். இவ்வயனிகள் Cu^{++} அயனியுடன் சுமாரான அளவில் கலந்திருந்தால் அமோனியாவைக் கொண்டு வீழ்படிவு செய்யும் முறையில் பிரித்துவிடலாம்.

ஃபெர்ரோசயனைடுமுறை, Cu^{++} அயனி பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோசயனைடுடன் வினை புரிவதைப் பொறுத்தது.

$$2Cu^{++} + [Fe(CN)_6]^{==} = Cu_2[Fe(CN)_6]$$

Cu^{++} அயனிகளின் அடர்வு கணிசமாயுள்ளபோது, செம்பழுப்பு நிறமுள்ளதும் அரிதிற் கரையக் கூடியதுமான காப்பர் ஃபெர்ரோ சயனைடு உண்டாகும். நீர்த்த கரைசல்களில் வீழ்படிவுக்குப் பதிலாக, மஞ்சள் அல்லது பழுப்புமஞ்சள் நிறமுடைய $Cu_2[Fe(CN)_6]$ கூழ்மக் கரைசலாகக் கிடைக்கும். கரைசல் மிகவும் நீர்த்த நிலையிலிருப்பின், இம் மஞ்சள்நிறம் முனைப்பு மாறாமல் நெடுநேரம்வரை தங்கும். மேலே விவரித்த எந்த முறையைக் கொண்டும் நிறங்களை ஒப்பிடலாம்.

கீழே கொடுத்துள்ள செய்முறைப் பயிற்சியில், அளவறி வரிசை முறை பயன்படுத்தப்படும்.

அளவறி $CuSO_4$ கரைசல் : ஒரு லிட்டர் அளவுக் குடுவையில் வேதிச் சுத்தமானதும், மீண்டும் படிகமாக்கப்பட்டதுமான $CuSO_4 \cdot 5H_2O$–ல் 3·927 கிராமை நீர்விட்டுக் கரைக்கவும். நீராற் பகுபடுதலைத் தடுப்பதற்கு, சுமார் 5 மி.லி. H_2SO_4 ஐக் கரைசலுடன் சேர்த்துக் கோடுவரை நீரைவிட்டு நிரப்பி நன்கு குலுக்கவும். ஒரு மி.லி. கரைசலில் ஒரு மி.கி. செம்பு உள்ளது.

நிற அளவியல் அளவுகோலைத் தயாரித்தல் : சுமார் 25–30 மி.லி. பருமனுள்ள முற்றிலும் ஒத்த 11 சோதனைக் குழாய்களை

எடுத்து, 20 மி.லி. அளவில் ஒவ்வொன்றிலும் பென்ஸிலால் கோடு கிழிக்கவும்.[1] சோதனைக் குழாய்களைக் காய்ச்சி வடித்த நீரால் கழுவவும். அளவறி $CuSO_4$ கரைசலை ஒவ்வொரு குழாயிலும் 5 மி.லி. வீதம் கீழ்க்கண்ட விவரப்படி, 5 மி.லி. பிப்பெட்டு அல்லது பியூரெட்டுக் கொண்டு அளந்துவிடவும்.

குழாய்	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
அளவறி கரைசல் மி.லிட்டரில்	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	3·5	4·0	4·5	5·0

குழாய்களிலுள்ள கரைசல்களில் நீரைவிட்டுச் சுமார் 8–10மி. லிட்டருக்கு விளாவி, அதிலுள்ள H_2SO_4ஐ அமோனியக் கரைசலைச் ($2N$ NH_4OH) சொட்டுச்சொட்டாகச் சேர்த்து நடுநிலையாக்கி, கடைசித் துளி, கலக்கினாலும் மாறாத கலங்கலைக் கொடுக்கும்வரை சேர்க்கவும். பிறகு, ஒவ்வொரு குழாயிலும் $2N$ NH_4OH கரைசலை 5 மி.லி. சேர்த்துக் கோடுவரை நீரைச் சேர்த்து நன்றாகக் கலக்கவும்.

குழாய்களை நன்கு அழுத்தமாக அடைப்பான்களைக் கொண்டு மூடி, அமோனிய வாயு வெளியேறி நிற அளவியல் அளவு கோல் மாறாதபடி பார்த்துக்கொள்ளவும்.

வழிமுறை : செம்பைக் கொண்டுள்ள அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலை 100 மி லி. அளவுக் குடுவையிலிட்டு, நீரைக் கொண்டு கோடுவரை நிரப்பி, நன்கு கலக்கவும். பிப்பெட்டு அல்லது பியூரெட்டைக்கொண்டு இக் கரைசலில் 5 மி.லி. பருமனை அளந்தெடுத்து 11ஆவது சோதனைக் குழாயிலிட்டு, NH_4OH கரைசலைக் கொண்டு நடுநிலைப்படுத்திச் சாசுவதமான கலங்கல் வரும்வரை பொறுத்திருந்து பிறகு, 5 மி.லி. $2N$ NH_4OH கரைசலைச் சேர்த்துக் கோடுவரை நீரைச் சேர்த்து நன்கு கலக்கவும்.

இக் கரைசலின் நிறத்தை, அளவுகோலாகப் பயன்படும் அளவறி கரைசல்களின் நிறங்களுடன் ஒப்பிடவும். ஒரு நிற அளவுமானியைக் கொண்டு இதை வசதியாகப் பார்க்கலாம். அளவுகோலில் உள்ள நிறத்துடன் ஒப்பிட்ட பிறகு, அளவு கரைசலிலுள்ள செம்பின் அளவிலிருந்து, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் உள்ள செம்பின் அளவைக் கணக்கிடவும். எடுத்துக் காட்டாக, அளவறியப்படவேண்டிய கரைசலின் நிறம், 7ஆவது குழாயிலுள்ள அளவறி கரைசலின் நிறத்துடன் ஒத்திருந்தால்,

1 இக் கோடுகள் அனைத்தும் சம உயரத்தில் அமையவேண்டும். குழாய்களின் விட்டங்கள் சமமாயிருக்க வேண்டுமெனத் தெரிகிறது. குழாய்களில் ஒட்டிய காகிதத்துண்டுகளின் மேலும் கோடு போடலாம்.

அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் 100 மி.லிட்டரில் உள்ள செம்பின் அளவு வருமாறு,

$$Q = \frac{3 \cdot 5 \times 100}{5} = 70 \text{ மி.கி.} = 0 \cdot 070 \text{ கி.}$$

அளவுகோலின் அடுத்தடுத்துள்ள இரு குழாய்களிலுள்ள கரைசல்களின் நிறங்களுக்கு இடையில் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் நிறம் அமைந்தால், அதிலுள்ள செம்பின் அளவு, அவ்விரு குழாய்களிலுமுள்ள கரைசல்களிலுள்ள செம்பின் சராசரி அளவாகக் கொள்ளலாம். அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் நிறம், எல்லாவற்றிலும் உயர்ந்த அடர்வையுடைய 10ஆவது குழாயிலுள்ள கரைசலின் நிறத்தைவிட, அதிக முனைப்புள்ளதானல், மறுபடியும் குறைந்த அளவு எடுத்துக் கரைசலைத் தயாரித்துச் சோதனையை மீண்டும் செய்யவேண்டும்.

125, 126ஆவது பிரிவுகளில் கீழே விவரிக்கப்படும் முறைகளைப் பயன்படுத்தி நிறங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்த்தும் அளவீடு செய்யலாமென்பது வெளிப்படை.

125. டைட்டேனியம் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலிலுள்ள டைட்டேனியத்தை அளவிடல் (Determination of Titanium in Titanium Sulphate Solution)

மஞ்சள் நிறமுள்ள பெர்டைட்டானிக் அமிலம் உண்டாவதைப் பொறுத்து இவ் வளவீடு அமைந்துள்ளது.

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O \longrightarrow TiOSO_4 + H_2SO_4$$
$$TiOSO_4 + H_2O_2 \longrightarrow [TiO(H_2O_2] SO_4$$

கணிசமான அளவு H_2O_2 உடனிருக்கையில், மிக அதிகமான அளவு வலிவுள்ள அமிலக் கரைசலில் இவ் வினை செயல்படும். ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடுடன் நிறமுள்ள சேர்மங்களைக் கொடுக்கும் வெனேடியம், சீரியம், மாலிப்டினம் ஆகியவை இவ் வளவீட்டில் குறுக்கிடும் எதிர் அயனிகளாகும். ஃபுளோரைடுகளும் பெருமளவிலுள்ள ஃபாஸ்ஃபேட்டுகளும் Ti^{++++} அயனிகளுடன் சேர்வதால், அவையும் குறுக்கிடுவனவாகும். சல்ஃபூரிக் அல்லது நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலில் Fe^{+++} அயனிகள் அவ்வளவாகக் குறுக்கிடுவதில்லை. மாருக, Cl^- அயனிகள் உடனிருக்கையில், $[FeCl_6]^{---}$ ஆன மஞ்சள் அணைவு அயனி உண்டாகி அளவீட்டில் குறுக்கிடும். Fe^{+++} அயனிகள் சிறு அளவில் இருந்தால் ஃபாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து நல்ல நிலைப்புத்

தன்மையுடைய $[Fe(PO_3)_2]^{---}$ அணைவாக மாற்றி, Fe^{+++} அயனிகளை மறைத்துவிடலாம்.

ஏதாவதொரு முறையைக் கொண்டு, நிறங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கலாம். நீர்த்தல் முறை விவரமாகக் கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ளது.

அளவறிடைட்டேனியம் கரைசல்: ஒரு பீங்கான் அல்லது பிளாட்டின மூசையில் சுமார் 0·2–0·3 கி. TiO_2 உடன் 2·3 கி. $KHSO_4$ ஐ வைத்து உருக்கவும். உருகிய திரவத்தைக் குளிர வைத்து, 10% H_2SO_4 ஐ விட்டுக் கரைத்தெடுக்கவும். கரையாத TiO_2 கசடை வடிகட்டி நீக்கிவிட்டு, வடிதிரவத்தை நீர்த்த பிறகு, 5% H_2SO_4 வரும்படி, H_2SO_4 ஐ விட்டு 500 மி.லிட்டராக விளாவவும். 50 மி.லி. மாதிரிகளாக எடுத்துப் பருமனறி முறையில் தர அளவைக் காணவும் (Ti^{++++} அயனைகளை Ti^{+++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து $FeCl_3$ கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவும்.[1])

வழிமுறை: அளவிடப்படவேண்டிய $Ti(SO_4)_2$ கரைசலை ஒரு 100 மி.லி. அளவுக் குடுவையிலிட்டு நீரைக்கொண்டு கோடு வரை நிரப்பி நிறம் கலக்கவும். 62ஆவது படத்தில் காட்டியபடி ஓர் ஈரமற்ற நிற அளவியல் உருளையை எடுத்து, அல்லது அளவுக் கரைசலால் உருளையின் உள்பாகத்தைச் சமமாக நனைத்து, 10ஆவது கோடுவரை அளவறி கரைசலை நிரப்பி 8–10 மி.லி. 3% H_2O_2 கரைசலைச் சேர்த்து, நீரைவிட்டு 30 மி.லிட்டர் அளவுக்கு நீர்த்து நன்கு கலக்கவும்.

அதை ஒத்த மற்றோர் உருளையை எடுத்து, அளவிடப் படவேண்டிய கரைசலால் உள்புறத்தைச் சமமாக நனைத்து, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் 10. மி.லிட்டர் கரைசலைச் சேர்த்து, முன்போலவே 8-10 மி.லி. H_2O_2 கரைசலைச் சேர்த்து, நன்கு கலக்கி நீரைக்கொண்டு விளாவி, கரைசலின் நிறம் அளவறி கரைசலின் நிறத்துடன் ஒத்திருக்கும்படி செய்யவும்.[2]

முடிவைச் சரிபார்க்கும்வகையில் உருளைகளை மாற்றி வைத்து நிறத்தை ஒப்பிடுவதைத் திரும்பச் செய்யவும்.

நிறங்களை ஒப்பிட்ட பிறகு, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலை விளாவிவிட்டு அதன் பருமனைக் குறிக்கவும்.

[1] உருக்குவதற்குப் பிளாட்டின மூசையைப் பயன்படுத்தினால் கரைசலின் தர அளவை, எடையறி முறையில் காணலாம்.

[2] உருளைகளைத் திருப்பி அளவுகோல் கோடுகள் பக்கவாட்டில் இருக்கும்படி செய்யவும். இல்லையானால், நிறத்தைப் பார்ப்பதற்குத் தடங்கலாக அமையும்.

30 மி.லி. அளவுக்கு நீர்த்த பிறகும் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் நிறம் அளவறி கரைசலின் நிறத்தைவிட முனைப்பாயிருந்தால், அளவறியப்படவேண்டிய கரைசலில் குறைவான பருமனளவை எடுத்துக்கொண்டு அளவிடுதலை மீண்டும் செய்ய வேண்டும். 121 ஆவது பிரிவில் விவரித்தபடி டைட்டேனியத்தின் அளவைக் கணக்கிடவேண்டும்.

126. இரும்பு உப்புக் கரைசலிலுள்ள இரும்பை அளந்தறிதல் (Determination of Iron in a Solution of an Iron Salt)

Fe^{+++} அயனியும் CNS^- அயனியும் செயல்படும் வினையைப் பயன்படுத்தி நிற அளவியல் முறையில் அயர்னை அளவிடலாம். சென்ற பகுதியில் விவரிக்கும்பொழுது, எளிமையாயிருக்கும் பொருட்டு வினை, கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் சுட்டிக்காட்டப் பட்டது.

$$Fe^{+++} + 3CNS^- \rightleftharpoons Fe(CNS)_3$$

நன்கு ஆராயுங்கால், இவ் வினை அதிகச் சிக்கலுள்ளது என்றும், இரும்பின் அணைப்பு எண் ஒன்று முதல் 6 வரை கொண்ட அயர்ன் தயோசயனேட்டு அணைவுகள் உண்டாகின்றன என்றும் தெரியும். வினைகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளால் காட்டலாம்.

$$Fe^{+++} + CNS^- \rightleftharpoons [Fe(CNS)]^{++}$$
$$[Fe(CNS)]^{++} + CNS^- \rightleftharpoons [Fe(CNS)_2]^+$$

கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு வரை நடைபெறும்.

$$[Fe(CNS)_5]^{--} + CNS^- \rightleftharpoons [Fe(CNS)_6]^{---}$$

தயோசயனேட்டு அடர்வு குறைந்துள்ள கரைசலில் ($5 \times 10^{-3} M$ அளவுவரை உள்ளபொழுது) உள்ள அயர்ன் அனேகமாக முழுவதும் $[Fe(CNS)]^{++}$ அணைவு அயனியாக மாறும். கரைசலில் CNS^- அயனியின் அடர்வு உயர உயர, இவ்வணைவு, $[Fe(CNS)_2]^+$, $[Fe(CNS)_3]$, $[Fe(CNS)_4]^-$ போன்ற அணைவுகளாகச் சீராக மாறும் கரைசலின் நிறச்சாயலும் கூடும். ஆகவே, இந்த அளவீட்டில், ஒப்பீடு செய்யும் இரு கரைசல்களையும் மிக அதிகமாக அல்லது தேவையான அளவு மிகுதியாகச் சேர்க்கவேண்டும்.

இம் முறையில் அயர்னை அளவிடுகையில் பற்பல பொருள்கள் குறுக்கிடும். முதன்மையாக, இப்பொருள்களெல்லாம் Fe^{+++} அல்லது CNS^- அயனிகளுடன் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடைய அயனிகளைக் கொடுப்பவையாகும். ஃபுளோரைடுகள், ஃபாஸ்

ஃபேட்டுகள், ஆர்சனேட்டுகள், டார்ட்ரேட்டுகள்.[1] மற்றும் மெர்க்குரி உப்புகள் ஆகியவை இவற்றிலடங்கும். கரைசலின் அமிலக் குணம் குறைவாயிருப்பின், அசிட்டேட்டுகளும் சல்ஃபேட்டுகளும்கூடக் குறுக்கிடும். வினைப்பொருள் மிகுதியாக இருந்தால் குளோரைடும் குறுக்கிடும். மற்றக் குறுக்கிடும் பொருள்கள் Fe^{+++} அயனிகளை Fe^{++} அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யும். S^{--}, SO_3^{-}, I^{-}, Sn^{++} போன்றவை. மேலும் CNS^{-} அயனிகளை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் MnO_4, NO_2 அயனிகள் ஹைட்ரஜன் பெர்ஆக்சைடு, அடர் HNO_3 முதலியனவும் குறுக்கிடும்.

ஃபெர்ரிக் உப்புகள், குறிப்பாக நீர்த்த கரைசல்களிலிருந்தால் கணிசமான அளவு நீராற் பகுக்கப்படுவதால், கார அயர்ன் உப்புகளும், ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடும் கீழ்க்கண்டபடி உண்டாகும்.

$$Fe^{+++} + H_2O \rightleftharpoons [Fe\,OH]^{++} + H^{+}$$
$$[Fe(OH)]^{++} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)_2]^{+} + H^{+}$$

முடிவாக,

$$[Fe(OH)_2]^{+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + H^{+}$$

இக் காரணத்தால் கரைசலின் Fe^{+++} அயனியின் அடர்வு குறைந்து நிறம் மங்கும். அமிலத்தை, அதிலும் நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து நீராற் பகுபடுவதைத் தடுப்பதனமூலம் இதைத் தவிர்க்கலாம்[2].

இம் முறையின் உணர்வு நுட்பம் (அதாவது அளவிடக்கூடிய குறைந்த அளவு Fe^{+++} அயனியினளவு) 50 மி.லிட்டரில் 0.0035 மி.கி. அயர்ன் ஆகும்.

வினைவிளை பொருளை ஐசோ அமைல் ஆல்க்கஹால் கொண்டு பிரித்தெடுத்தால், இம் முறையின் உணர்வு நுட்பம் 10 மி.லி. கரைசலுக்கு 0.0005 மி.கி. ஆக உயரும்.

Fe^{+++} அயனியும் CNS^{-} அயனியும் சேர்ந்து உண்டாகும் நிறம் நிலையற்றது. Fe^{+++} அயனிகள் CNS^{-} அயனிகள் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்வதால் காலம் செல்லச் செல்ல நிறம் மங்கும். ஆகவே, இந்த அளவீட்டுக்கு, அளவறி வரிசை முறை அவ்வளவு வசதியானதன்று. கீழே கொடுத்திருக்கும் விவரத்தில் Fe^{+++}

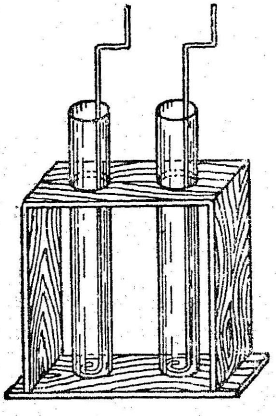
[1] $H_2C_4H_4O_6$, டார்ட்டாரிக் அமில உப்புகள்

[2] ஆயினும் அதன் அடர்வு மிக அதிகமாயிருத்தலாகாது. அப்படி இருப்பின் HNO_3 அமிலம் CNS^{-} அயனிகளை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும்.

அயனிகளை நிற அளவியல் கொண்டு தரம் பார்த்தல் மற்றும் சரியீட்டு முறை ஆகியவற்றால் அளவிடுதல் கொடுக்கப்படும்.

ஃபெர்ரிக் உப்பின் அளவறிகரைசல் : பொரிதலடையாததும் வேதிச் சுத்தமானதுமான ஃபெர்ரிக் அமோனிய ஆலம் $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 0·8640கி. எடையளவை நிறுத்தெடுத்து, 5மி.லி. H_2SO_4 ஒப்படர்த்தி (1·84) கரைசலைச் சேர்த்த நீரிற்கரைத்துக் கரைசலை 1 லிட்டர் பருமனுக்கு நீரைவிட்டு விளாவவும். இக் கரைசலில் 1 மி.லிட்டரில் 0·1 மி.கி. இரும்பு உள்ளது[1].

Fe^{+++} அயனிகளை நிறஅளவீட்டுத் தரம் பார்த்தல் முறையில் அளவிடல் : 100மி.லி. அளவுக் குடுவையில், 0·04–0·20மி.கி. Fe^{+++} அயனிகளைக் கொண்ட அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலை எடுத்து, கோடுவரை நீரைச்சேர்த்து நன்றாகக் கலக்கவும். தரம் பார்த்தலுக்குப் பயன்படும் கரைசலை மற்றொரு 100மி.லி. அளவுக் குடுவையில் தயாரிக்கவும். இதைச் செய்வதற்கு, பிப்பெட்டு அல்லது பியூரெட்டைக் கொண்டு அளவறி ஃபெர்ரிக் ஆலம் கரைசலில் 10 மி.லி. அளந்தெடுத்து, கோடுவரை நீரைச் சேர்த்து நன்கு கலக்கவும். இக் கரைசலின் தர அளவு 1 மி.லிட்டருக்கு 0·01 மி.கி. இரும்பு ஆகும். இருமுறை இக் கரைசலைக் கொண்டு பியூரெட்டின் உட்புறத்தை அலசிவிட்டு, அதே கரைசலைக் கொண்டு பியூரெட்டை நிரப்பவும்.



படம் 70. நிறஅளவியல் முறை தரம் பார்த்தலில் பயன்படும் தாங்கியும் கலக்கிகளைக் கொண்ட உருளைகளும்.

70ஆவது படத்தில் காட்டியபடி, அளவறியப்படவேண்டிய கரைசலில் 25மி. லிட்டரை அளந்தெடுத்து, நிற அளவுமானி உருளைகளில் ஒன்றில் விட்டு (அல்லது முற்றிலும் ஒத்த இரு குவளைகளில் விட்டு) மற்ற உருளையில் 25மி.லி. காய்ச்சி வடித்த நீரைவிடவும். ஒவ்வோர் உருளையிலும் ஒப்படர்த்தி 1·2 உள்ள HNO_3 கரைசலில் 10 துளிகளைச் சேர்த்து, 10% NH_4CNS கரைசலில் 5மி.லி. சேர்த்து விடவும்.

இரு உருளைகளையும் சிறப்புப் பண்புடைய ஒரு தாங்கியின் மேல் வைத்து, அல்லது வெள்ளைத் தாளின்மேல் வைத்து, இரண்டு

1 இக் கரைசலின் தர அளவை, எடையறி முறையில் அல்லது பருமனறி முறையில் சரிபார்க்கலாம்.

உருளைகளிலுமுள்ள கரைசல்களின் நிறங்கள் சமமாகும் வரை, வினைப்பொருளையும் நீரையும் கொண்ட நிறமற்ற கரைசலை அளவறி கரைசல் கொண்டு தரம் பார்க்கவும். தரம் பார்க்கும் கரைசலின் பருமன் அதிகமாவதால், முடிவு பாதிக்கப்படாமலிருக்க, தரம் பார்த்து முடியும் தருவாயில் பியூரெட்டுக் கொண்டு ஒரு காட்சிப்பதிவு செய்து, அதே பருமனளவு நீரை அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் சேர்க்கவும்.

சமஅளவு நிறங்களை அடைந்த பிறகு, பியூரெட்டிலுள்ள அளவைக் குறித்துக் கொண்டு, ஒன்று அல்லது இரண்டு முறை சோதனையை ஒவ்வொரு முறையும் அளவறியப்படவேண்டிய கரைசலையும், நீரையும் புதிது புதிதாக எடுத்துக்கொண்டு மீண்டும்மீண்டும் செய்யவும். எல்லாக் காட்சிப் பதிவுகளின் சராசரியை எடுத்துக்கொள்ளவும். பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்ட 25 மி.லி. அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலிலுள்ள மொத்த Fe^{+++} அயனிகளின் அளவைக் காண மேலேகண்ட முடிவை, ஃபெர்ரிக் உப்புக்கரைசலின் தரஅளவால் (0·01 மி.கி மி.லி.) பெருக்கவும். 100மி.லி. கரைசலில் உள்ள அளவைக் கணக்கிட்டு முடிவைக் கிராமில் கொடுக்கவும்.

சரியீட்டு முறையில் Fe^{+++} அயனிகளை அளவிடல் : அளவறியப்படவேண்டிய கரைசலை 100 மி.லி. அளவுக் குடுவையிலிட்டு, நீரைக்கொண்டு கோடுவரை நிரப்பி நன்கு கலக்கவும். மற்றோர் ஒத்த அளவுக் குடுவையில், ஃபெர்ரிக் அமோனிய ஆலத்தில் 10 மி.லி. கரைசலை 100 மி.லி. ஆக விளாவவும்.

அளவிடுவதற்கு முன்னே, 65ஆவது படத்தில் காட்டியபடி, 6 என்று குறித்த கண்ணருகு கருவி வழியாகப் பார்க்கையில் பார்வைப் புலத்தின் இரு பாதிகளும் சமஅளவு நிறமுள்ளவையாகத் தெரியும்வரை நிறஅளவுமானியைச் சரிப்படுத்தவும். திருகுகளைச் சுற்றி, 2, 2என்ற கிண்ணங்களை அடிமட்டத்துக்கு இறக்கி, எச்சரிக்கையுடன் இரண்டு கிண்ணங்களையும் வெளியிலெடுக்கவும்.

ஒரு கிண்ணத்தில் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் 10மி.லி. வைத்து[1], மற்றொரு கிண்ணத்தில் அளவறி கரைசலில் 10மி.லிட்டரை வைக்கவும். ஒவ்வொன்றிலும் துளி HNO_3 கரைசலைச் சேர்த்துப் பிறகு. 1% NH_4CNS கரைசலில் 5மி.லிட்டரைச் சேர்க்

1 கிண்ணங்கள் சுத்தமாகவும் முழுதும் உலர்ந்தும் இருக்கவேண்டும். இல்லையெனில் அவற்றை நன்கு கழுவி, வழவழப்பான துணிகொண்டு, உட்புறம் வெளிப்புறம் ஆகியவற்றை நன்கு துடைக்கவும். எக்காரணத்தைக் கொண்டும் அவற்றை உலர்த்தும் அடுப்பில் வைக்கக்கூடாது.

கவும். ஒவ்வொரு திரவத்தையும் நன்கு குலுக்கிவிட்டு, அளவறி கரைசலைக் கொண்ட கிண்ணத்தை நிற அளவுமானியிலுள்ள வலப்புறக் குழியில் வைத்து, மற்றதை இடப்புறக் குழியில் வைக்கவும். 3, 3a என்று குறிப்பிட்ட உருளைகள் கரைசல்களில் 0 5—1செ மீ. அளவுக்கு மூழ்கி இருக்கும்படி, இரண்டு கிண்ணங் களையும் சீராகத் தூக்கவும். இப்பொழுது 6 என்ற கண்ணருகு கருவி வழியாகப் பார்த்துக் கொண்டே திருகுகளைத் திருப்பி, அழுத்தமான நிறமுடைய கரைசலைக் கொண்ட கிண்ணத்தைச் சீராக உயர்த்திப் பார்வைப் புலத்தில் உள்ள இரு அரைவட்டங் களிலும் நிறம் சமமாக இருக்கும்படி வைக்கவும். சிறிது நேரத்துக் கொருமுறை கண்ணுல் உற்றுப் பார்ப்பதை நிறுத்திவைக்க வேண்டும். ஏனெனில், கண்சோர்வடைந்து, நுண்ணிய நிறவேறு பாடுகளைப் பார்க்க முடியாமற் போய்விடும்.

நிறங்களைச் சரியீடுசெய்து, பிறகு சரியீடு செய்ததை ஒன்றிரண்டு நிமிடங்கள் கண்ணுக்கு ஓய்வு கொடுத்த பிறகு சரிபார்த்து, அளவுக் கோல்களில் காட்சிப்பதிவு செய்துகொண்டு $h_{st} : h_{un}$ என்ற விகிதத்தைக் கணக்கிடவும். இவ் விகிதம் ஏறக் குறைய ஒன்றுக்குச் சமமானல் (அதாவது இரண்டு கரைசல் களின் அடர்வுகளும் ஏறக்குறைய சமமானல்), இரண்டு மூன்று முறை சோதனையை மீண்டும் மீண்டும் நடத்தவும். பிறகு, நிற அளவுமானியின் இடத்தை மாற்ருமல், கிண்ணங்களை இடம் மாற்றி மீண்டும் இரண்டு மூன்று காட்சிப் பதிவுகளைச் செய்ய வும். எல்லாக் காட்சிப் பதிவுகளையும் குறித்துக்கொள்ளவும்.

நிறங்களின் சாயல் முனைப்புகளில் அதிக வேறுபாடு இல்லாத பொழுதுதான், நிற அளவுமானியில் நிறங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில் நல்ல முடிவுகள் கிடைக்கும். ஆகையால், $h_{st} : h_{un}$ என்னும் விகிதத்தின் மதிப்பு ஒன்றைவிட மிகவும் வேறுபட் டிருப்பின், அதிக அடர்வுள்ள கரைசலைத் தெரிந்த அளவுக்கு முதலில் நீரைவிட்டு விளாவவேண்டும். முடிவைக் கணக்கிடு கையில் விளாவியது எவ்வளவு என்று தெரியவேண்டுமாகை யால், எவ்வளவுக்கெவ்வளவு துல்லியமாகச் செய்ய முடியுமோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு துல்லியமாகச் செய்யவேண்டும் அதாவது, பிப்பெட் பியூரெட் மற்றும் அளவுக் குடுவை இவற்றின் உதவி கொண்டு செய்யவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, முதலாவது அளவீட்டில் $h_{st} : h_{un}$ என்னும் விகிதம் 3·6 எனக் கண்டதாகக் கொண்டால், அதாவது, அளவறி கரைசலைவிட, அளவறியப்பட வேண்டிய கரைசலின் அடர்வு 3 6 தடவைகள் அதிகமெனக் கொண்டால், அளவறியப்படவேண்டிய கரைசலின் அடர்வை

நான்கில் ஒரு பங்காகக் குறைக்கவேண்டும். இதைக் கீழ்க் கண்டபடி செய்யலாம். அளவறியப்படவேண்டிய கரைசலில் 25 மி.லி. அளவைப் பிப்பெட்டிக் கொண்டு அளந்தெடுத்து, ஓர் அளவுக் குடுவையில் 100 மி.லிட்டருக்கு விளாவவும். பிறகு மேலே விவரித்தபடி, இந்த விளாவிய கரைசலைக் கொண்டு கிண்ணங்களில்[1] வைக்க வேண்டிய கரைசல்களைத் தயாரிக்கவும். நிற அளவுமானியைக் கொண்டு குறைந்தது ஆறு தடவையாவது காட்சிப்பதிவு செய்து நிறங்களை ஒப்பிடவும். சோதனை முடிந்தவுடன் கிண்ணங்களிலிருந்து கரைசலைக் காலி செய்யவும். பிறகு, அவற்றைக் காய்ச்சி வடித்த நீரைக் கொண்டு நன்கு கழுவவும்.[2]

கணக்கிடுதல் : அளவீட்டில் கீழ்க்கண்ட காட்சிப் பதிவுகள் கிடைத்ததாகக் கொள்வோம்.

சோதனை எண்	$h_{st.}$	$h_{un.}$	சோதனை எண்	$h_{st.}$	$h_{un.}$
1	32·0	28·1	4	30·0	27·0
2	32 0	28·5	5	30 0	26·8
3	32·0	27·8	6	30·0	26·1
சராசரி	32·0	28·1	சராசரி	30·0	26·6

முதலில் $h_{st} : h_{un}$ விகிதங்களின் சராசரி மதிப்பைக் காண்போம். கிண்ணங்கள் ஓர் இடத்திலிருக்கையில் சராசரி மதிப்பு 1·14 ஆகும் (1, 2, 3, ஆகிய சோதனைகளின் முடிவுகளின்படி). கிண்ணங்களை மாற்றிவைத்த பிறகு, அதன் மதிப்பு 1·12 ஆகும் (4, 5, 6. ஆகிய சோதனைகளின் முடிவுப்படி). $h_{st} : h_{un}$ விகிதத்திற்கு முடிவில் கிடைக்கும் மதிப்பு 1·13 ஆகும். ஆகவே, இந்த அளவீட்டில் பயன்பட்ட அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் தர அளவைக் கீழ்க்கண்டபடி கணக்கிடலாம்.

$$T_{un.} = T_{st.} \frac{h_{st}}{h_{un}} = 0·01 \times 1·13 = 0·0113 \text{ மி.கி./மி.லி.}$$

ஆகவே, 100 மி.லி. கரைசலில் உள்ள அளவாவது,

$$Q_{un} = 0·0113 \times 100 = 1·13 \text{ மி.லி.} = 0·00113 \text{ கி. அயர்ன் ஆகும்.}$$

இரும்பை நிற அளவியல் முறையில் தயோசயனேட்டு முறையில் அளவிடுவதைத் தவிர, சகாய்டாச்னி முறையிலும்

[1] முதலில் அவற்றைக் கழுவி, ஈரமில்லாமல் துடைத்து விடவும்.

[2] கரைசல்களைக் கிண்ணங்களில் விட்டுவைத்தால், கருவியில் உலோக பாகங்களுக்குக் கேடு உண்டாகும்.

அளவிடலாம். இம் முறையில், சாலிசைலிக் அமிலம் வினைப் பொருளாகும். இது ஃபெர்ரிக் குளோரைடுக் கரைசலுடன் ஊதா நிறம் கொடுக்கும் (ஃபெர்ரஸ் உப்புகள் நிறங்கொடுப்பதில்லை). இவ் வினை மிகவும் நுட்பமானதாகும். ஒரு கோடி பங்கு நீரில் உள்ள ஒரு பங்கு Fe^{+++} அயனிகள் இந் நிறத்தைக் கொடுக்கும்) 100 மி.லி. கரைசலில் 0·2–0·3 மி.கி. Fe^{++} அயனிகளை (pH > 2.) அளவுள்ள அமிலக் கரைசலில் நன்கு கண்டு கொள்ளலாம். தெவிட்டிய சாலிசைலிக் அமிலக் கரைசல் ($C_6H_4(OH)COOH$) தான் இவ்வினைப் பொருள். ஒவ்வொரு 100 மி.லிட்டருக்கும் 2–4 மி.லி. இக் கரைசலில் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். அண்மையில் 1, 2. 5, சல்ஃபோசாலிசைலிக் அமிலம் வினைப்பொருளாகப் பயன்படுகிறது. சாலிசைலிக் அமிலத்தைவிட, இது மிகவும் பயனுள்ள வினைப்பொருளாகும்.

427. $[H^+]$ அயனியின் மதிப்பை அளவிடல் (Determination of Hydrogen Ion Concentration (pH)

pH அயனி மதிப்பைச் சோதனை முறையில் பல வழிகளில் அளவிடலாம். அவை மின் அழுத்தமானி முறையும் நிற அளவியல்முறையும் ஆகும். மின்அழுத்த மானி முறையில் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலே மின்கலத் திரவமாகக் கொண்ட மின் கலத்தின் மின்னழுத்தத்தை அளப்பதன் வழியாகக் கணக்கிடப்படும். அவ் வகையான மின்கலத்தின் மின்னழுத்தம், கரைசலின் pH மதிப்புடன் தொடர்பு கொண்டிருப்பதை, pH மதிப்பைக் கணக்கிடுவதற்குப் பயன்படும் நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு காட்டுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையையும் (இங்கு H^+ அயனியின் அழுத்தம் 1 கி. அயனி/லிட்டர் உள்ளது) அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலைக்கொண்ட மற்றொரு ஹைட்ரஜன் மின் முனையையும், முதல் ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் பூஜ்யம் எனக்கொள்ள வேண்டும். இரண்டாவது மின்முனையின் மின்னழுத்தம் (E_x), அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் pH மதிப்புடன், கீழ்க்கண்டபடி தொடர்பு கொண்டுள்ளது.

$$Ex = 0 + \frac{0·058}{1} \log [H^+] = 0·058 \log [H^+]$$

ஆனால், மின்கலத்தின் மின்னழுத்தமாவது, இரண்டு மின் முனைகளின் மின்னழுத்த வேறுபாடு ஆகும். அதாவது,

$$E = 0 - E_x = -E_x = -0·058 \log [H^+]$$

ஆனால்,

$$-\log[H^+] = pH, \text{ ஆகையால் } E = 0{\cdot}058 \text{ pH}$$

மேலும்,

$$pH = \frac{E}{0{\cdot}058} \tag{1}$$

இச் சமன்பாட்டைக் கொண்டு, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் pH மதிப்பை, சோதனையில் கண்ட E-ன் மதிப்பையும் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். நடைமுறையில் நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையைவிட, வசதியாகவுள்ள காலமல் மின்முனை பயன்படும். அதன் மின்னழுத்தம் (E_{cal}) துல்லியமாகத் தெரிந்த அளவு ஆகும்.

இங்கு,

$$E = E_{cal} - E_x = E_{cal} + 0{\cdot}058 \text{ pH}$$

$$pH = \frac{E - E_{cal}}{0{\cdot}058} \tag{2}$$

மின்னழுத்தமானிமுறை திட்பமுள்ள முறையாகும் (திட்ப அளவு 0·01 pH அலகு ஆகும்). ஆனால், இஃது அதிக நேரம் பிடிக்கும் முறையாகும். மேலும் அதற்குள்ள கருவிகளும் தேவைப்படும். ஆகவே, நடைமுறையில், pH மதிப்பை ஒத்த நிற அளவியல் முறையில்தான் அளவிடுகிறார்கள். இம் முறையின் திட்பம் 0·1–0·2 pH அலகு ஆகும்[1].

நிற அளவியல் முறையில் pH நிலைகாட்டிகள் பயன்படுகின்றன. அளவிடப்படவேண்டிய கரைசல்களுடன் இந் நிலைகாட்டிகள் கொடுக்கும் நிறத்தைக்கொண்டு கரைசலின் pH மதிப்பை அளவிடலாம். 60ஆவது பிரிவில் சொல்லியபடி நிலைகாட்டிகளின் எல்லை என்று சொல்லப்படும் எல்லையளவில்தான் pH நிலைகாட்டிகளின் நிறங்கள் மாறுபடுகின்றன. இவ்வெல்லைகளுக்குள்தான், ஒரு குறிப்பிட்ட நிறத்திற்குப் பொருத்தமான pH அளவு அமையும். இவ் வெல்லைகளுக்கு வெளியில் pH மதிப்பு வேறாகவுள்ள கரைசல்களும் இந் நிறத்தைக் கொண்டிருக்கலாம். இதில் நாம் தெரிந்துகொள்வது என்னவெனில், அளவிடப்பட வேண்டிய pH மதிப்பு நிலைகாட்டியின் எல்லைக்குட்பட்டிருந்தால் தான் pH மதிப்பை அளவிட அந் நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தலாம். அதாவது, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் நிலைகாட்டியைச் சேர்த்தால், அஃது உச்ச அளவு நிறங்களைக் கொள்ளாமல், இடைநிலை நிறத்தைக் கொள்ளவேண்டுமெனத் தெரியும்.

1 மின் அழுத்தமானி முறையில் pH காணும் முறையைப்பற்றி விரிவான விவரங்களுக்குப் பௌதிக வேதியியல் பாடநூலைப் பார்க்கவும்.

ஆகையால், நிற அளவியல் முறை வழியாக pH மதிப்பை அளவிடுவதற்கு முன்னால், பூர்வாங்கச் சோதனைகள் வழியாகப் பொருத்தமான நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுக்கவேண்டும். அளவீட்டை, தாங்கல் கரைசல்கள் உடனிருக்க அல்லது இல்லாமலிருக்கச் செய்து முடிக்கலாம்.

தாங்கல் கரைசல்களைப் பயன்படுத்தும் முறைகளில், பொருத்தமான நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுத்த பிறகு, பின் சேர்க்கை VII-ல் கொடுத்துள்ளபடி தாங்கல் கரைசல்களின் இயைபுகளைப் பயன்படுத்திப் பல pH மதிப்புகளினுடைய பல தாங்கல் கரைசல்களைத் தயார் செய்யவேண்டும். இக் கரைசல்களின் pH மதிப்பு, தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட நிலைகாட்டியின் pH எல்லைக்குட்பட்டும், 0·2 pH அலகு அளவு தொடர்ந்து ஒன்றுக்கொன்று மாறுபட்டு உயர்ந்துகொண்டும் இருக்கும். ஒத்த பல குழாய்களில், சமப் பருமனளவுள்ள, அதாவது, 10 மி லி. தாங்கல் கரைசல்களை அளந்தெடுத்துக்கொண்டு, ஒவ்வொன்றிலும் சுமார் 10 துளிகள் நிலைகாட்டிக் கரைசலைச் சேர்த்து, ஒவ்வொரு கரைசலையும் நன்கு கலக்கவும். எடுத்துக்கொண்டிருக்கும் நிலைகாட்டியின் நிறங்களைப் பல pH மதிப்புகளிலும் காட்டும் நிற அளவியல் அளவுகோலை இவ்வாறு தயாரிக்கலாம்.

அளவுகோலைத் தயாரித்த பிறகு, அளவு காண வேண்டிய கரைசலில் முன்னே சேர்த்த அளவையும் (சுமார் 10மி.லி.) 10துளி நிலைகாட்டியையும், ஒத்த அளவுள்ள சோதனைக் குழாயில் விட்டுக் கரைசலை நன்கு குலுக்கி, அளவறி அளவுகோலின் நிறத்து -ன் இந் நிறத்தை ஒப்பிடவும். இரு கரைசல்களும் சமச் சூழ்நிலைகளில் தயாரிக்கப்பட்டவையாதலால் சமஅளவு நிறச்சாயல் இருந்தால் சம pH அளவு உள்ளதாகக் கொள்ளலாம்.

இவ் வழியில் pH மதிப்புக் காண்பது, அளவறி வரிசைமுறையைப் பயன்படுத்துவதாகும். அளவுகோலைத் தயாரிப்பதற்குச் செலவிடும் நேரத்தைத் தவிர, இம் முறையை மிகவும் குறுகிய நேரத்தில் முடிக்கலாம். துர்அதிர்ஷ்டவசமாக இம் மாதிரியான அளவுகோல்கள் நிலைத்து நிற்கும் தன்மையற்றவையாதலால், மீண்டும் புதுப்பிக்க வேண்டியவையாகும். மேலும், நிலைத்து நிற்கும் தன்மையுடைய வேதிச் சேர்மங்களை நிலைகாட்டியுடன் சேர்த்து நிறங்களை அடையமுடியாவிடின், இத் தீமையை ஒத்துக் கொள்ளத்தான் வேண்டும். (121ஆவது பிரிவில் மீத்தைல் ஆரஞ்சைப் பயன்படுத்துகையில் சொல்லியபடி).

தாங்கல் கரைசல்களைப் பயன்படுத்தாத முறைகளும் pH அளப்பதற்குப் பயன்படும். இம் முறைகளில் இரண்டு வேறு

பாடுகள் உள்ளன. ஒற்றை நிற நிலைகாட்டிகளான பாரா நைட்ரோஃபீனால், ஃபினால்ப்தலீன் போன்றவற்றைப் பயன் படுத்துவதாலேற்படுவது ஒன்று. மற்றொன்று. (கீழே விவரிக்கப் பட்டுள்ளது) இரட்டை நிற நிலைகாட்டியால் உண்டாவது. pH அளவு காணும் நிலைகாட்டிகளின் தத்துவங்களை விளக்கும் வகையில், அறி முறையில் இம் முறை அமைந்துள்ளது. இம் முறை திட்பமுள்ளதுமாகும்.

அட்டவணை 20

pH அளவீடலுக்குப் பயன்படும் இருநிற நிலைகாட்டிகள்

நிலைகாட்டி	pK	நிறம்		நிலைகாட்டிக் கரைசலைத் தயாரிக்கும் முறை
		அமில உருவம்	கார உருவம்	
புரோமஃபீனால் புளு	4·1	மஞ்சள்	நீலம்	0·1 கி. நிலைகாட்டியை 1·5 மி.லி. 0·1 *N* NaHO உடன் அரைத்து, நீரை விட்டு 100 மி.லிட்டருக்கு விளாவவும்.
மீத்தைல் ரெட்	5·0	சிவப்பு	மஞ்சள்	0.1 கி. ஐ 300 மி.லி. அல்க்கஹாலில் கரைத்து 500 மி.லிட்டருக்கு நீரை விட்டு விளாவவும்.
புரோம்கிரீஸால் பர்ப்பிள்	6·3	மஞ்சள்	பர்ப்பிள்	0·1 கி. நிலை காட்டியை 1·45 மி.லி. 0·1 *N* NaOH உடன் அரைத்து, 100 மி.லிட்டருக்கு நீரை விட்டு விளாவவும்.
பீனால் ரெட்	7·7	,,	சிவப்பு	0·1 கி. நிலைகாட்டியை 2·85 மி.லி. 0·1 *N* NaOH உடன் அரைத்து, 100 மி.லி. விளாவவும்
கிரீஸால் ரெட்	8·1	,,	,,	0·1 கி. நிலைகாட்டியை 2·65 மி.லி. 0·1 *N* NaOH உடன் அரைத்து 100 மி.லி. விளாவவும்.
தைமால் புளு	8·8	,,	நீலம்	0·1 கி. நிலைகாட்டியை 2·15 மி.லி. 0·1 *N* NaOH உடன் அரைத்து, நீரை விட்டு 100 மி.லிட்டருக்கு விளாவவும்.

XXஆவது அட்டவணையில் காட்டியபடி, நடைமுறையில் நன்கு பயன்படக் கூடியதும், அவற்றின் எல்லைகள் pH மதிப் பெல்லை 3·0 முதல் 9·6 வரை உள்ளவையுமான ஆறு நிலைகாட்டிகள் இவ் வளவீட்டில் பொதுவாகப் பயன்படுகின்றன. pH அளவு காணும் நிலைகாட்டிகளின் தத்துவங்களைப் பொறுத்த அடிப் படைச் சமன்பாட்டை இம் முறை சார்ந்துள்ளது[1].

1 இச் சமன்பாடு 61ஆவது பிரிவில் தருவிக்கப்பட்டுள்ளது.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K - \log \frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}} \qquad (3)$$

குறிப்பிட்ட கரைசலில் ஒரு pH நிறங்காட்டியைச் சேர்த்தால், கரைசலின் pH அளவைப் பொறுத்து, நிலைகாட்டியின் அமில உரு ($C_{\text{அமில உரு}}$) மற்றும் கார உரு ஆகியவற்றின் அடர்வுகளின் மதிப்புகள் குறிப்பிட்ட விகிதசமனில் இருக்குமென இச் சமன்பாட்டிலிருந்து தெரியும். இவ் வுருக்கள் நிறங்களையுடையன வாகையால், $C_{\text{அமில உரு}} : C_{\text{கார உரு}}$ என்னும் விகிதம், குறிப்பிட்ட pH நிலையில் நிலைகாட்டியின் நிறச் சாயலை நிர்ணயிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ஃபீனைல்ரெட் நிலைகாட்டிக்கு, pH மதிப்பு அதன் pK மதிப்புக்குச் சமமாயுள்ளபொழுது, 1ஆவது சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

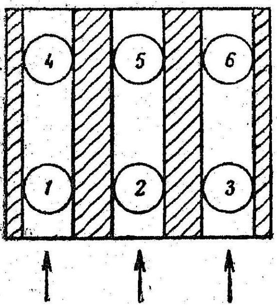
$$7{\cdot}7 = 7{\cdot}7 - \log \frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}}$$

ஆகையால்,

$$\log \frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}} = O \text{ மேலும் } \frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}} = 1$$

ஆகும்.

10துளி ஃபீனைல்ரெட் நிலைகாட்டியை pH = 7·7 உள்ள 10மி.லி. தாங்கல் கரைசலுடன் சேர்த்தால், வெவ்வேறு நிறச் சாயல்களைக் கொண்ட இரு உருவங்களும் ஒரு சமநிலையை அடைகின்றன என்றும், சரிபாதி அதாவது, 5 துளிகள் நிலைகாட்டி செந்நிறமுள்ள கார வடிவில் கரைசலில் உள்ளன[1] என்றும், மற்ற 5 துளிகளும் மஞ்சள் நிறமுள்ள அமில உருவில் உள்ளன என்றும் இம் முடிவின்படி தீர்மானிக்கலாம். இந் நிறங்களை ஒளி அளவியல் முறைப்படி ஒன்று சேர்த்தால் குறிப்பிட்ட pH அளவில் இடைப்பட்ட ஆரஞ்சு நிறம் உண்டாகும் மனநிலை உண்டாகும். ஒத்த இரண்டு சோதனைக் குழாய்களில், ஒன்றில் HCl



படம் 71. கிறஒப்பீடு செய்யுங் கருவியிலுள்ள குழாய்களின் சீரமைப்பு

1 ஃபீனைல்ரெட் நிலைகாட்டி H Ind° மற்றும் H Ind என்னும் இரு இயங்கு சமநிலை உருக்களைக் கொண்டதாகும். கரைசலின சமநிலைகளைக் கீழே காணலாம்.

$$\mathrm{H\,Ind^{\circ}} \rightleftharpoons \mathrm{H\,Ind} \rightleftharpoons \mathrm{H^{+}} + \times \mathrm{Ind^{-}}$$

மஞ்சள்   சிவப்பு   சிவப்பு

ஆகவே, அமில உருவமான H Ind° மூலக்கூறுகள் கரைசலை அமிலத்துவமாக்கியவுடன் கரைசலில் பெருகுகின்றன. கார உருவான Ind^{-} நேர் அயனிகள், கரைசலில் H^{+} அயனிகளை OH^{-} அயனிகள் நீக்கும்பொழுது மேலும்மேலும் அதிகமாக உருவாகின்றன.

உம் மற்ருென்றில் NaOH உம் எடுத்து 5துளி ஃபீனுல்ரெட்டை ஒவ்வொரு குழாயிலும் சேர்த்து 71ஆவது படத்தில் காட்டிய, 2,5 ஆகிய பள்ளங்களில் குழாய்களை வைத்து, அம்புக்குறி காட்டும் திசையில் கரைசல்களைப் பார்த்துச் சோதித்தால், மேற் சொன்ன மாதிரியே இங்கும் ஒளிஅளவியல் முறைப்படி நிறங்கள் ஒன்று சேரும். HCl கரைசலில் அனேகமாக 5துளி நிலைகாட்டி முழுவதும் அமில உருவடைந்தும், NaOH கரைசலில் முழுவதும் கார உரு அடைந்தும் இருக்கும். ஆகவே, இரண்டு கரைசல்களின் வழியாகவும் ஒரே சமயத்தில் பார்த்தால், ஆரஞ்சு நிறம் தெரியும். pH அளவு 7·7 உடைய தாங்கல் கரைசல் (10துளி நிலைகாட்டி யுடன்) கொடுக்கும் நிறம் இந்த நிறத்திற்குச் சற்று மாறு பட்டிருக்கும். அதற்குக் காரணம் ஒளி முந்திய கரைசலில் இரண்டு மடங்குத் தூரம் (இரண்டு குழாய்கள் வழியாக) ஊடுருவ வேண்டும். ஆனுல், மற்ருென்றில் ஒரு குழாய் வழியாக மட்டும் ஊடுருவ வேண்டியதாகையால் இவ் வேறுபாடு ஆகும். நிற அளவு மானியில், தாங்கல் கரைசலுக்குப் பின்புறமாக 10 துளி நிலை காட்டியைச் சேர்த்து நீருடன் ஒரு குழாயை வைத்தால், இரண்டு நிறங்களும் சர்வசமமாக இருக்கும்.

ஆகவே, pH அளவு 7·7 உள்ள ஒரு தாங்கல் கரைசலில் ஃபீனுல்ரெட் நிலைகாட்டியை 10 துளி சேர்த்துக் கிடைக்கும் நிறத்தை, ஒவ்வொன்றிலும் 5 துளி நிலைகாட்டியைச் சேர்த்த அமில, காரக் கரைசல்களைக் கொண்டு ஈடுசெய்யலாம்.

அமிலமுள்ள குழாயில் இரண்டு துளி ஃபீனுல்ரெட் நிலை காட்டியைச் சேர்ப்பதாகவும் காரம் உள்ள குழாயில் 8துளி சேர்ப்பதாகவும் கொள்வோம். அதாவது, முன்போலவே அமிலம், காரம் ஆகிய இரு கரைசல்களிலும் சேர்ந்துள்ள மொத்த நிலை காட்டியின் அளவு 10துளிகள் ஆகும். இந்த இணைக் குழாய் களிலுள்ள கரைசல்களின் நிறம் எந்த pH அளவைப் பொறுத் திருக்கும்? இவ் வினுவிற்கு விடை காண்பதற்கு 1ஆவது சமன் பாட்டில் அடர்வு விகிதசமனை அமில, காரக் கரைசல்களிலுள்ள நிலைகாட்டித் துளிகளின் விகிதசமனுல் மாற்றவேண்டும்.

$$pH = pK - \log\frac{C_{\text{அமில உரு}}}{C_{\text{கார உரு}}} = 7{\cdot}7 - \log\tfrac{2}{8} = 8{\cdot}3$$

ஆகவே, 8·3 pH அளவுள்ள தாங்கல் கரைசலின் மொத்த நிற மூனைப்பை, இவ் விணைக்கரைசல்களும் கொடுக்கின்றன (நீரைக் கொண்டுள்ள மற்ருெரு குழாயில் 10 துளி நிலைகாட்டியுடன்).

மேலே காட்டியுள்ள எடுத்துக்காட்டுகள், இம் முறையில் pH அளவிடுவதன் தத்துவத்தை விளக்குகின்றன.

நிலைகாட்டிகளைத் தேர்ந்தெடுத்தல்: முன்னே கூறியுள்ளபடி, நிற அளவியலில் pH அளவைக் காண்பதற்கு முதற்படி, பொருத்தமான நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுப்பதாகும். எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய நிலைகாட்டிகளைக் கொண்டு சுமாரான pH அளவை முதலில் கண்டுகொண்ட பிறகு, நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும். எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய நிலைகாட்டி என்பது இரண்டு மூன்று சாதாரண நிலைகாட்டிகளைக் கலந்து தயாரிப்பதாகும். அவற்றின் நிறங்கள் பரவலான pH எல்லையில் அடங்கும்.

இயையைப் பொறுத்தவரை மிக எளிதில் எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கும் நிலைகாட்டி யாவது, மீத்தைல் ரெட், தைமால் புளூ ஆகியவற்றைக் குறிப்பிட்ட முறையில் தயாரிப்பதாகும்[1]. இந் நிலைகாட்டியைக் கையாளுவது எளிது. இந் நிலைகாட்டி pH மாறும் பொழுது, கீழ்க் கண்ட நிறமாற்றங்களை அடையும்.

pH	நிறம்	pH	நிறம்
4	சிவப்பு	8	பழுப்புப் பச்சை
5	ஆரஞ்சு	9	பச்சை
6	சிவந்த மஞ்சள்	10	நீலம் கலந்த பச்சை
7	மஞ்சள்		

இந் நிலைகாட்டிக்கு மாறாக, கோல்த்தாவ் அவர்களின் எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய நிலைகாட்டி (E. IV–1) உண்டு. இது பல நிலைகாட்டிகளின் கலவையாகும். pH உடன் அதன் நிறமாற்றங்களாவன :

pH	நிறம்	pH	நிறம்
2	இளஞ் சிவப்பு	6	எலுமிச்சை மஞ்சள்
3	ஆரஞ்சு சிவப்பு	7	மஞ்சள் கலந்த பச்சை
4	ஆரஞ்சு	8	பச்சை
5	மஞசள்–ஆரஞ்சு	9	நீலம் கலந்த பச்சை
		10 உம் அதற்கு மேலும்	ஊதா

1 0·375கி. தைமால் புளூ, 0·125கி. மீத்தைல் ரெட் ஆகியவற்றை 70% சுத்தமுள்ள ஆல்கஹால் கரைசலில் 100 மி.லிட்டரில் கரைக்கவும்.

எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்த 0·5–1மி லி. (10—20 துளிகள்) அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலைப் புள்ளிச் சோதனை செய்யும் தட்டிலுள்ள குழியில் வைத்து, ஒரு துளி நிலைகாட்டிக் கரைசலைச் சேர்க்கவும். எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய நிலைகாட்டித் தாளைப் பயன்படுத்தி pH அளவைச் சுமாராக அளவிடுவதும் வசதிதான். சோவியத் யூனியனின் வேதிச் சங்கத்தின் சார்பில் இத் தாள் தயாரிக்கப்படுகிறது. இத் தாளுடன் கூட, pH மதிப்பு 1-ல் இருந்து 10 வரை உள்ளவற்றிற்குப் பொருத்தமான நிறங்களைக் காட்டும் அளவுகோல் கிடைக்கும். இவ் வளவுகோலின் உதவியால் அளவிடுதல் மிக எளிதாகும். அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் உத்தேசமான pH மதிப்பை அளந்தறிந்த பிறகு, XXவது பட்டியலைப் பயன்படுத்தி, மிகவும் பொருத்தமான நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுக்கவும். எடுத்துக்காட்டாக, எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய நிலைகாட்டியைக் கொண்டு நடத்திய சோதனையில் pH அளவு சுமாராக 6 எனக் கொள்வோம். ஆகவே, pH-ன் மதிப்பு இம் மதிப்புக்குப் பக்கத்தில் உள்ள நிலைகாட்டி பொருத்தமானதாயிருக்கும். இங்கு, அம் மாதிரியான நிலைகாட்டி புரோமோகிரீசால் பர்ப்பிள் (pK = 6·3) ஆகும்.

இப்படித் தேர்ந்தெடுத்ததைச் சோதனைமூலம் உறுதிப்படுத்தவேண்டும். இரண்டு ஒத்த சோதனைக் குழாய்கள் ஒவ்வொன்றிலும் 10 மி.லி. நீரையும் 10 துளி தேர்ந்தெடுத்த நிலைகாட்டியையும் சேர்க்கவும். ஒரு குழாயில் 0·05 *N* HCl ஐ ஒரு துளியையும், மற்றொரு குழாயில் 0·05 *N* NaOH ஐ ஒரு துளியையும் சேர்த்து நன்கு கலக்கவும். நிலைகாட்டியின் இரு எல்லை நிறங்களை இப்படித் தயாரிக்கலாம். அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் 10 மி.லி. மற்றொரு ஒத்த குழாயில் அளந்தெடுத்து, 10 துளி நிலைகாட்டியைச் சேர்க்கவும். இங்குக் கிடைத்த நிறத்தை, அமிலம், காரம் ஆகிய கரைசல்களின் நிறங்களுடன் ஒப்பிடவும். இந் நிறம் மற்ற இரு நிறங்களுக்கிடையில் அமையுமானால், நிலைகாட்டி பொருத்தமானதாகும். மாறாக, மற்ற இரண்டு கரைசல்களில் ஏதாவதொன்றின் நிறத்துக்குச் சமமாயிருப்பின், எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய நிலைகாட்டியின் நிறத்தைத் தவறாக எடுத்துக் கொண்டதாகக் கொள்ளவேண்டும். மேலும் தவறான நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுத்ததாகவும் கொள்ள வேண்டும். அப்படியானால், pK மதிப்புச் சற்று முன் சோதித்ததற்குச் சற்று நெருக்கமாகவுள்ள மற்றொரு நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுத்து, சோதனைகளை மீண்டும் செய்யவும்[1].

1 எடுத்துக்காட்டாக, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் நிறம் HCl உள்ள கரைசலின் நிறத்துக்கு ஒத்திருந்தால், மீதைல் ரெட் (pK = 5·0) நிலைகாட்டியைப் பயன்படுத்தவேண்டும். புரோமோகிரீஸால் பர்ப்பிள் அல்ல.

வழிமுறை : பொருத்தமான நிலைகாட்டியைத் தேர்ந்தெடுத்த பிறகு, பொருத்தமான நிற அளவியல் அளவுகோலைத் தயார் செய்யவும். ஒத்த 18 சோதனைக் குழாய்களை எடுத்துக் கொள்[1]. ஒவ்வொன்றிலும் 10 மி லி. நீரைவிட்டு, ஒரு மரத் தாங்கியில் இரண்டு இரண்டாக வரிசையாக அடுக்கி, 0·05 *N* HCl-ல் ஒரு துளியை முதல் வரிசையிலுள்ள குழாய்களில் ஒவ்வொன்றிலும் விட்டு, இரண்டாவது வரிசையிலுள்ள குழாய் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு துளி 0·05 *N* NaOH கரைசலை விடவும். இந்த அமில, காரக்கரைசல்களுடன் தேர்ந்தெடுத்த நிலைகாட்டியைக் கீழ்க்கண்ட அளவில் சேர்க்கவும்.

	நிலைகாட்டித்துளிகளின் எண்ணிக்கை								
அமிலமுள்ள குழாய்கள்	1	2	3	4	5	6	7	8	9
காரமுள்ள குழாய்கள்	9	8	7	6	5	4	3	2	1

ஒவ்வொரு குழாயிலுமுள்ள நிலைகாட்டித் துளிகளைக் காட்டும் வகையில் சீட்டு ஒட்டவும். குழாய்களிலுள்ள கரைசல்களை நன்கு கலக்கவும்.

அளவுகோலைத் தயாரித்த பிறகு, அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் 10 மிலிட்டரை ஒத்த குழாயொன்றில் அளந்தெடுத்து, 10 துளி நிலைகாட்டியைச் சேர்த்து நன்கு குலுக்கவும். இந் நிறக் கரைசலை 2 என்னும் குழியில் வைத்து (படம் 71), நீரைக்கொண்ட குழாயை 5ஆவது குழியில் வைத்து, நிறத்துடன் நன்றாக ஒத்திருக்கும் இரண்டு குழாய்களை அளவுகோலிலிருந்து எடுத்து 1 மற்றும் 4 (அல்லது 3 மற்றும் 6) என்னும் குழிகளில் வைக்கவும். மேலே கொடுத்துள்ள முறைப்படி அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலின் pH மதிப்பை, தேர்ந்தெடுத்த இணையான குழாய்களிலுள்ள அமிலம், காரம் ஆகியவற்றுடன் கலந்துள்ள நிலைகாட்டித் துளிகளின் விகித சமன் மற்றும் நிலைகாட்டியின் pK-ன் மதிப்பு ஆகியவற்றிலிருந்து கணக்கிடவும்.

அளவறியப்படவேண்டிய கரைசலின் நிறம், அளவுகோலிலுள்ளதும் ஒன்றின் பக்கத்தில் மற்றொரு குழாயாக அடுக்கியுள்ளவற்றில் உள்ள அளவறி கரைசல்களின் நிறங்களுக்கு இடையிலுள்ள நிறமாக அமையுமானால், இரண்டாவதாகச் சொன்னவற்றின் pH அளவுகளை அளந்தறிந்து, அவற்றின் சராசரியைக் காணவும்.

1 குறியிடப்பட்ட சோதனைக் குழாய்களைப் பயன்படுத்துவது வசதியாயிருக்கும் (எடுத்துக்காட்டாக பென்சில் குறியுள்ளவை).

அளவறி கரைசலுடன், நிற ஒற்றுமையைக் கொடுப்பது, அளவுகோலின் ஓர் ஓரத்திலுள்ள இணை குழாய்களிலுள்ள கரைசல்களாக இல்லாமல் இடையில் உள்ள இணை குழாய்களிலுள்ள கரைசல்களாக இருந்தால்தான், அளவீடு நம்பிக்கையானது என ஒப்புக் கொள்ளலாம். அப்படியில்லையெனில், வேறொரு நிலைகாட்டியை வைத்து மீண்டும் அளவிடவேண்டும்.

விஞக்களும், உத்திக் கணக்குகளும்

(பிரிவுகள் 117 முதல் 127 வரை)

1. நிற அளவியலின் தத்துவமென்ன? அது மிக அதிகமாகப் பயன்படும் துறை எது?

2. அளவீட்டைப் பருமனறி முறையிலும், எடையறி முறையிலும் செயல்படவிட்டு முடிவைப் பெறலாமெனின், நிற அளவியல் முறையின் எந்தப் பண்பு அம் முறையைப் பயன்படுத்த உதவும்?

3. நிற அளவியலில் அளவறி கரைசல்கள் என்றால் என்ன?

4. நிறமுள்ள கரைசல்களைத் தயாரிப்பதற்கு எம் மாதிரியான விணைகள் பயன்படும்?

5; ஓர் அணைவின் நிலையில்லாமை மாறிலி என்றால் என்ன? அளவீட்டில் பயன்படும் அணைவுகளின் K_{ins} மாறிலிகளின் மதிப்புகளுக்கு நிற அளவியலில் என்ன முக்கியத்துவம்?

6. நெஃபிலாமீட்டர் முறையில் பகுப்பாய்வு செய்வதன் தத்துவமென்ன?

7. லாம்பர்ட் - பீர் விதியைக் கூறு. அதைப் பயன்படுத்துவதற்கு வேண்டிய கட்டுப்பாடுகள் யாவை? எடுத்துக்காட்டுகள் மூலமாக உன்னுடைய விடையை விளக்கவும்.

8. எந்தெந்த வேளைகளில் கரைசலின் pH மாற்றம் அதன் நிறத்தின்மேல் ஆதிக்கம் செலுத்தும்? எடுத்துக்காட்டுகளைக் கொடுக்கவும்.

9. எந்தெந்த வேளைகளில் அயலான அயனிகள் கரைசலின் நிறத்தின்மேல் ஆதிக்கம் செலுத்தும்?

10. மறைத்தல் என்றால் என்ன? எடுத்துக்காட்டுகளைக் கொடுக்கவும்.

11. கரைசல்களின் நிறங்களின்மேல் அயலான அயனிகள் ஆதிக்கம் செலுத்துவதை விலக்குவதற்கு வேறு வேதிமுறைகளைக் கூறவும்.

12. அளவிடப்படவேண்டிய அயனிகளைக் குறுக்கிடும் அயனிகளிடமிருந்து பிரித்திட எந்தெந்த முறைகள் பயன்படுகின்றன? மிகக் குறைவான மாசுப் பொருள்களை அளவிடுகையில், மூதன்மையான கூறை ஏன் வீழ்படிவு செய்யக்கூடாது?

13. உடன் கொண்டு செல்லுவதோடு வீழ்படிவு செய்வதென்றால் என்ன?

14. அயனிகளைப் பிரிப்பதற்கு பிழிந்தெடுக்கும்முறை வீழ்படிவு செய்யும் முறையைவிட மேலானது என்பதற்குரிய காரணங்கள் யாவை?

15. கீழ்வருவனவற்றிற்கெல்லாம் பங்கீடு விதியைக் கொடு. (a) இரு கரைப்பான்களிலும் கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை எண் சமமாகவுள்ளது. (b) ஒரு கரைப்பானில் உள்ளதைப் போல் மற்றொரு கரைப்பானில் கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை எண் மூன்று பங்கானது.

16. சென்ற கணக்கில், நிற அளவியல் அளவீடுகளுக்கு எந்தெந்த இடங்களில், முழுவதும் பிழிந்தெடுப்பது (a) தேவை, (b) தேவையில்லை என்பதை விளக்குக.

17. நேரில் பார்க்கும் நிற அளவியலில், நிறங்களை ஒப்பிடும்பொழுது என்னென்ன நிபந்தனைகளுக்கு உட்படவேண்டும்?

18. அளவறி வரிசைகள் முறையின் தத்துவமென்ன?

19. அளவீட்டு முடிவின்மேல், ஒரு கரைசலின் உள்ளார்ந்த நிறத்தின் செல்வாக்கை, நிற அளவியல்மானியைக் கொண்டு எவ்வாறு விலக்கலாமென விவரிக்கவும்.

20. நீர்த்தல் முறையின் தத்துவமென்ன? இம் முறையில் முடிவைக் கணக்கிடப் பயன்படும் வாய்பாட்டைத் தருவி.

21. நிற அளவியல் அளவீடுகள், நிற அளவியல் தரம் பார்த்தல் முறையில் எவ்வாறு செய்யப்படுகின்றன?

22. சரியீட்டு முறையின் தத்துவமென்ன? எந்தெந்த இடங்களில் இம் முறை பொருந்துவதில்லை?

23. வடிகட்டி, அமிழ்த்தி, செயல்படும் நிற அளவுமானிகளில் உருவ அமைப்புச் செயல்படும்முறை ஆகியவற்றை விளக்குக.

24. ஒளி நிற அளவியல் முறையின் தத்துவமென்ன? (a) ஒற்றை ஒளிக்கற்றை, (b) இரட்டை ஒளிக்கற்றை, ஒளி நிற அளவு மானிகளின் பயன்களை விவரிக்கவும்.

25. ஒரு லிட்டரில் 0·005 கி. தனிமத்தையுடைய அளவறி கரைசலுடன், 20 மி. லிட்டரிலிருந்து 24மி. லிட்டருக்கு நீர்த்த பிறகு நிற ஒற்றுமையைக் காட்டும் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலில் தனிமத்தின் அடர்வு என்ன?

விடை ; சுமாராக, 0·006 கி/லிட்டர்.

26. ஒரு நிற அளவு மானியில் இரண்டு கரைசல்கள் ஒப்பிடப் படுகின்றன. ஒரு கரைசலின் ஆழம் 10 மி.மீ. மற்றும் அதன் அடர்வு 0·02 மி.கி./மிலி 0·015 மி.கி/மி.லி. அளவு நிறமுள்ள அதே பொருளைக் கொண்ட கரைசல், முதல் கரைசலின் நிறத் துடன் ஒத்திருக்குமானால், அதன் ஆழம் என்ன?

விடை : 13·3 மி.மீ.

27. கீழ்க்கண்ட பட்டியலிலிருந்து ஒரு மாதிரியிலுள்ள இரும்பின் சதவீதத்தைக் கண்டுபிடி. மாதிரியில் 5.00 கிராமைக் கரைத்து 500 மி.லி. விளாவி, இதில் 50 மி.லி. கரைசலை மீண்டும் ஒரு லிட்டருக்கு விளாவவும். இதிலுள்ள Fe^{+++} அயனியின் அளவு நிற அளவியல் வழியாகச் சரியீட்டு முறையில் காணப் பட்டது. அளவறி கரைசலில் 1 மி.லிட்டருக்கு 0·01 மி.கி. Fe^{+++} அயனிகள் உள்ளன. ஒரு நிற அளவுமானியில் நிறங்களை ஒப்பிடு கையில், 30 மி.லி ஆழமுள்ள அளவறி கரைசலும்; 40 மி.லி. அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலும் ஒத்திருந்தன.

விடை : 0·75%

28. ஓர் எஃகு மாதிரியில் உள்ள மாங்கனீஸின் சதவீதத்தைக் கீழ்க்கண்ட பட்டியலிலிருந்து கணக்கிடு. 0·2000 கி. எடையுள்ள எஃகைக் கரைத்து, 100 மி.லிட்டருக்கு விளாவி அதில் 25·00 மி.லி. கரைசலை 250 மி.லிட்டருக்கு மீண்டும் விளாவப்பட்டது. இவ் விளாவிய கரைசலில் 25·00 மி.லி. கரைசலுடன் $(NH_4)_2S_2O_8$ ஐச் சேர்த்து, $AgNO_3$ ஐ வினைவேக மாறியாகப் பயன்படுத்திச் சூடிட்டு, 50 மி.லிட்டருக்கு நீர்த்து நிற அளவியலுக்குப் பயன் படுத்தப்பட்டது. ஒரு மி.லிட்டரில் 0 001 மி.கி. மாங்கனீஸ் உள்ள தற்குப் பொருத்தமான அளவு $KMnO_4$ உள்ள கரைசல் அளவறி கரைசலாகப் பயன்பட்டது. ஒப்பிடுகையில் நிறமுள்ள கரைசல் களில் ஒத்த ஆழங்களாவன : அளவறி கரைசல் 25 மி.லி. அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசல் 25 மி.லி.

விடை : 1·25%

29. எஃகிலுள்ள மாலிப்டினத்தை அளவிடுகையில் 2·00 கி. எஃகு மாதிரியைக் கரைத்து, பொருத்தமாகச் செயல்படவிட்ட பிறகு, 500 மி. லிட்டருக்கு வளாவப்பட்டது. இக் கரைசலில் 25 மி·லிட்டரை நிற அளவியல் உருளைக்கு மாற்றி, H_2SO_4,

NH_4CNS மற்றும் $SNCl_2$ கரைசல்கள் சேர்க்கப்பட்டன. நான்கு இணைதிறன் கொண்ட $MO[(CNS)_5]$ மாலிப்டினம் தயோசயனேட்டு உண்டானமையால் கரைசல் சிவப்பாக மாறும். அக் கரைசலை 50 மி.லிட்டருக்கு நீர்க்கவும். இரண்டாவது உருளையில், வினைப் பொருள்களை அதே அளவில் சேர்த்து, பருமனை 45·0 மி· லிட்டருக்கு மாற்றி ஒரு மி.லி. 0·1 மி.கி. மாலிப்டினத்தைக் கொண்ட அளவறி கரைசலில் 1·5 மி·லி. சேர்த்துப் பார்த்ததில், இரு கரைசல்களின் நிறங்களும் சமமாயிருந்தன (கிடக்கையில் பார்த்தபொழுது). எஃகிலுள்ள மாலிப்டினத்தின் சதவீதத்தைக் கணக்கிடு.

விடை : 0·16%

30. மின்அழுத்தமானி கொண்டு, pH அளவிடும் முறையின் தத்துவமென்ன? இம் முறையின் திட்ப அளவு எவ்வளவு?

31. நிறஅளவியல் முறையில் pH அளவிடும் முறையை விவரிக்கவும். இம் முறையின் திட்ப அளவு எவ்வளவு?

32. நிற அளவியல் முறையில் pH அளவிடுவதை (a) தாங்கல் கரைசல் உடனிருக்க (b) தாங்கல் கரைசல் இல்லாமலிருக்க விவரிக்கவும்.

33. தாங்கல் கரைசல் கொண்டு pH ஐ அளவிடுகையில், 10 துளி கிரீஸால் ரெட் நிலைகாட்டியைச் சேர்த்தவுடன் ஓர் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசல் கொண்ட நிறமும், இணை குழாய்களில் உள்ள அளவறி கரைசல்களில், ஒன்றில் அதே நிலை காட்டியை மூன்று துளி சேர்த்த அமிலமும், மற்றொன்றில் ஏழு துளி சேர்த்த காரமும் கொண்டுள்ள இணைந்த நிறமும் சமமாயுள்ளன. கரைசலின் pH மதிப்பைக் காணவும்.

விடை : சுமாராக 8·5

10. மின் வேதியியல் பகுப்பாய்வுமுறை

(Electro Chemical Methods of Analysis)

128. மின் எடையறி பகுப்பாய்வு முறையின் பொதுவான தத்துவங்கள் (General Principles of Electrogravimetric Analysis).

பல மின் வேதியியல் பகுப்பாய்வு முறைகளுள், மின் எடையறி முறையை இந் நூலில் விரிவாக ஆராய்வோம்.

மின் எடையறி பகுப்பாய்வு என்பது, ஒரு பௌதிக வேதியியல் பகுப்பாய்வு முறையாகும். அதே வேளையில் அஃது ஓர் எடையறி முறையுமாகும். அளவிடப்படவேண்டிய தனிமத்தை, மின்பகுப்புச் செய்வதன்மூலம் எடையிடப்பட்ட மின்முனையின் மேல் படியவைப்பது இம் முறையின் தனிச் சிறப்பு ஆகும்.

உலோகங்களை அளவிடுவதற்கு, மின் எடையறி பகுப்பாய்வு முறை ஒரு தனிப்பட்ட முறையாகும். கரைசலில் எதிர் அயனிகளாக உள்ள உலோகங்கள், மின் பகுப்புச் செய்யும்பொழுது எதிர் மின் முனைக்கு நகர்ந்து சென்று, மின்னேற்றங்களைத் துறந்து, மின்முனையின்மேல் உலோகமாகப் படியும். எதிர் மின் முனையின் எடை உயர்விலிருந்து, படிந்த உலோகத்தின் எடையைக் கணக்கிடலாம். வெகு சில உலோகங்கள்தாம் மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது நேர் மின்முனையில் படியும். மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது PbO_2 ஆகவும், MnO_2 ஆகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படும் காரீயமும், மாங்கனீசும் அவ் வுலோகங்களாகும்.

எதிர் மின்முனையில் உலோகம் படிவது வீழ்படிவாகும். மற்றும், நிறுத்தெடுக்கும் வடிவங்களுக்குத் தேவையான கட்டுப்பாடுகளைப் பூர்த்தி செய்வதால், சில உலோகங்களை அவற்றின் உப்புக் கரைசல்களிலிருந்து கூடுதலான திட்பமுடன் அளவிடுவதற்கு மின்பகுப்புமுறையில் முடியுமெனத் தெரிகிறது. பொருத்த

மான கருவிகள் மற்றும் சோதித்து உறுதி செய்யப்பட்ட ஆய்வு முறைகள் ஆகியவற்றின் உதவி கொண்டு, அளவீடு களைக் குறைவான நேரத்தில் முடிக்கலாம். ஆகவே, நடை முறையில் மின்அளவறி பகுப்பாய்வுமுறை பரவலாகப் பயன்படு கிறது. குறிப்பாக, ஃபெர்ரஸ் அல்லாத உலோகங்களும் உலோகக் கலவைகளும் இம் முறையில் ஆராயப்படுகின்றன. ஆயினும், பல உலோகங்கள், மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது மின் முனையில் கணிசமான அளவு கனத்தில் படிவதில்லை.[1] மாறாக, கரைசலில் ஓர் எதிர் அயனியன்றி, பல எதிர் அயனிகள் இருப்பின், எதிர் மின்முனையின்மேல் அவற்றை மின்னிறக்கம் செய்யவிட்டுப் பிறகு படியவைக்கலாம். அல்லது அயலான அயனிகள் (H^+ அயனியைப்போல்) மின்னிறக்கப்படலாம்.

மேற்கூறிய காரணிகளும் மற்றும் பிளாட்டின மின்முனையின் உயர்ந்த விலையும், பகுப்பாய்வுக்கு மின்பகுப்பைப் பயன்படுத்து வதைக் குறைத்து விடுகின்றன. மின் எடையறி பகுப்பாய்வுக்கு வேண்டிய பொருள்களுக்குரிய பண்புகள் பிளாட்டினத்திற்கு இருப்பதால் இவ் வுலோகத்தைப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

இத் தேவைகளாவன :

(1) மின்னோட்டத்தினாலும் அல்லது கரைசலில் உள்ள அமிலங்கள் போன்ற பொருள்களுடன் வேதிமுறையில் வினைப் படுவதனாலும், மின்முனைகள் கரையக்கூடாது.

(2) மின்முனைப் படிவு கெட்டியாகப் படியவேண்டும்.

(3) காற்றுப்பட வைத்திருந்தால் மின்முனைகளில் மாற்றம் மேற்படக்கூடாது. இல்லையெனில், மின்பகுப்பில் படிந்த உலோ கத்தின் எடையைத் துல்லியமாகக் காணமுடியாது.

பிளாட்டினம் விலையுயர்ந்த உலோகமாகையால், மின்முனைப் பொருளாகப் பிளாட்டினத்திற்கு மாற்று உலோகம் அல்லது உலோகக் கலவையைக் குறைந்த விலையில் கண்டு பிடிக்க வேண்டியது அவசியமாகும். இருப்பினும், நேர் மின்முனைகள் பிளாட்டினத்தாலானவையாகும். ஏனெனில், முதலாவதாக, மற்ற உலோகங்களால் செய்யப்பட்ட நேர் மின்முனைகள் மின் பகுப்புச் செய்யும்போது கரைந்து விடக்கூடும். இரண்டாவதாக, நேர் மின்முனைகள் உருவில் பெரிதாயிருக்கவேண்டிய கட்டாய மில்லை. சில வேளைகளில் குறைந்த விலையுள்ள செம்பு போன்ற உலோகங்களால் எதிர் மின்முனை செய்யப்படும் ஆயினும், மின்

[1] படிந்துள்ள உலோகம் அடர்த்தியற்ற நிலையில் இருப்பின், பல வகையான பகுப்பாய்வு செய்முறைகளில் இழப்பு நேரிடும (கழுவுதல், உலாத்தல், மின் முனையை நிறுத்தல் முதலியன). ஆகவே, அவ் வகையாகப் படிவது பயன்படாது.

முனைப் பொருளாகப் பிளாட்டினம் செயல்படும் வகையில் அதே பண்புகள் கொண்ட வேறு எந்த உலோகமும் இதுவரை கண்டுபிடிக்கப்படவில்லை என்பதையும் சொல்லத்தான்வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, செம்பு மின்முனைகளைக் காற்று எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து விடுவதால் அவற்றின் எடை மாற்றமடைந்து அளவிடல் பிழைபடும்.

இருப்பினும் சில உலோகங்கள் பிளாட்டினத்துடன் சேர்மம் உண்டாக்குவதால், அவற்றைப் பிளாட்டினத்தின்மேல் படிய விடக்கூடாது என்பதை மனத்தில் நிறுத்தவேண்டும் (நாகம் போன்றவை). இக் காரணத்தால், படிந்துள்ள உலோகத்தைச் சுரண்டி எடுக்கும்பொழுது மின்முனை பெரிதும் பழுதுபடும். இதைத் தடுப்பதற்கு, முதலில் பிளாட்டினத்துடன் வினை புரியாத ஓர் (செம்பு) உலோகத்தைப் பிளாட்டினத்தின்மேல் படிய விட்டு, அளவிடப்படவேண்டிய தனிமத்தைச் (நாகத்தை) செம்பு படிந்த பிளாட்டினத்தின்மேல் படியவிடவேண்டும்.

உலோகங்களைப் படிய வைத்து அளவிடுவதற்குப் பயன்படும் மின்முனை கூடியவரை பரப்பளவு அதிகமானதாகவும். குறைந்த எடையுடையதாகவும், திரவங்களைக் கலக்கையில் குறுக்கிடாமலும் இருக்கவேண்டும்.

கிரிடு மின்முனைகள் இத் தேவைகள் அனைத்தையும் பூர்த்தி செய்கின்றன. நடைமுறையில் பொதுவாகப் பயன்படும் மின் முனைகளும் இவைதாம். பல வேளைகளில், கம்பியாக வளைத்த பிளாட்டினம்தாம் நேர் மின்முனையாகச் செயல்படும். மின் பகுப்புக்கு வழக்கமாகப் பயன்படும் கருவியின் (படம் 73) படத்தில் காணலாம்.

129 மின்பகுப்பு நடைபெறும்பொழுது உண்டாகும் வேதி வினைகள் (Chemical Processes During Electrolysis)

மின்பகு பொருள்களின் அயனிகள், மின்முனைகளில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அல்லது இறக்கம் அடைவது நமக்குத் தெரியும். எடுத்துக்காட்டாக, $CaCl_2$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும் பொழுது, மின்னூற்றலிடமிருந்து எலக்ட்ரான்களைப் பெறும் எதிர் மின்முனை, Cu^{++} அயனிகளுக்கு அவற்றைக் கொடுப்பதால், அவ் வயனிகள் உலோகச் செம்பாக ஆக்ஸிஜனிறக்கமடைந்து, எதிர் மின்முனைப் பரப்பில் படிந்துவிடும். அதே வேளையில், Cl^- அயனிகள் நேர்மின்முனையை அடைந்து, உபரியாகவுள்ள எலக்ட்ரான்களை வெளியிட்டு, தனிமக் குளோரினாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து, கரைசலைத் தெவிட்டியதாக்கிப் பிறகு வாயுவாக வெளியேறும்.

$CuCl_2$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது உண்டாகும் மாற்றங்களைக் கீழ்க்கண்டபடி காட்டலாம்.

எதிர் மின்முனையில் (—)	நேர் மின்முனையில் (+)
$Cu^{++} + 2e = Cu \downarrow$	$2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2 \uparrow$

ஆகவே, எதிர் மின்முனையில் எதிர் அயனிகள் ஆக்ஸிஜனிறக்கப் படுகின்றன. நேர்மின்முனையில் நேர் அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகின்றன.

பகுப்பாய்வில் ஈடுபட்டுள்ள உப்பின் அயனிகளைவிட, நீர்க் கரைசல்களில் எப்பொழுதும் சஞ்சரிக்கும் H^+ அயனிகள் அல்லது OH^- அயனிகள் மிக எளிதாக மின்னிறக்கமடைவதால் (அதாவது ஆக்ஸிஜன் நடுக்கம் அல்லது ஏற்றம் அடைந்தால்), இந்த எளிமை யான பகுப்பாய்வுமுறை, மிகச் சிக்கலானதாக மாறலாம்.

எடுத்துக்காட்டாக, $CuSO_4$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும் பொழுது முன்னதைப் போலவே செம்பு எதிர்மின்முனையில் வெளியாகும். ஆயினும், நேர்மின்முனையில், SO_4^{--} அயனிகளை விட, எளிதில் எலக்ட்ரான்களை வெளிவிடும் நீரிலுள்ள OH^- அயனிகள், மின்னிறக்கம் செய்யப்படுகின்றன.

இங்கு, மின்பகுப்பைக் கீழ்க்கண்டபடி எழுதலாம்.

எதிர் மின்முனையில் (—)	நேர் மின்முனையில் (+)
$2Cu^{++} + 4e \rightarrow 2Cu \downarrow$	$4H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4OH^-$
	$4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2$
	$2H_2O - 4e = 4H^+ + \uparrow O_2$

ஆக்ஸிஜன் நேர் மின்முனையில் வெளியாகி, வாயுவாக வெளி யேறும். அதே வேளையில் எதிர் மின்முனையைச் சுற்றி H^+ அயனி களின் அடர்வு உயரும். இருப்பினும், ஹைட்ரஜன் அயனிகள் சமானமான அளவு நேர் அயனிகள் உடனிருக்கையில்தான் சஞ்சரிக்க முடியும். பகுப்பாய்வு சமயத்தில் நேர்மின்முனைக்குச் செல்லும் SO_4^{--} அயனிகள்தான் இந் நேர் அயனிகள் ஆகும். இந்த SO_4^{--} அயனிகள் நேர் மின்முனையைச் சுற்றி H^+ அயனிகளுடன் சஞ்சரிக்கும், ஆகையால், நேர் மின்முனையைச் சுற்றி ஆக்ஸிஜன் வாயுவுடன்கூட (அயனிகளாக) சல்பூரிக் அமிலமும் சஞ்சரிக்கும்.

இதே விதமாக, $Cu(NO_3)_2$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும் பொழுது, NO_3^- அயனிகளைவிட எளிதாக OH^- அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால், நேர் மின்முனையைச் சுற்றி ஆக்ஸிஜனும், நைட்ரிக் அமிலமும் உண்டாகும். Na_2SO_4,

KNO_3 போன்ற உப்புக் கரைசல்களை மின்பகுப்புச் செய்தால், Na^+ அயனிகள், K^+ அயனிகளுக்குப் பதிலாக, நீரிலுள்ள H^+ அயனிகள் எதிர் மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்டுவிடும். ஏனெனில், K^+ மற்றும் Na^+ அயனிகளைவிட அதிகமாக H^+ அயனிகள் எல்க்ட்ரான்களைத் தன்வயப்படுத்தும். இதற்குக் காரணம் H^+ அயனிகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் உயர்ந்திருப்பதுதான். ஆகையால், பகுப்பாய்வு சமயத்தில் நடைபெறும் மாற்றங்களைக் கீழ்க்கண்டபடி காட்டலாம்.

எதிர் மின்முனையில் (—)	நேர் மின்முனையில் (+)
$4H_2O = 4H^+ + 4OH^-$	$4H_2O = 4H^+ + 4OH^-$
$4H^+ + 4e = 2H_2$	$4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2$
$4H_2O + 4e = 2H_2 + 4OH^-$	$2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+$

இங்கு, மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, நீர் சிதைவடைந்து H^+ அயனிகள் மற்றும் OH^- அயனிகள் மின்முனைகளைச் சுற்றிச் சஞ்சரிக்கையில், H_2 வாயுவும் O_2 வாயுவும் வெளியேறும் (அதாவது பொருத்தமான அமிலமும், காரமும் உண்டாகும்)[1].

மின்பகுப்பு உண்டாகும்பொழுது, பிற ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகளும் நடக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக. நேர்மின் முனையில் Fe^{++} அயனிகள் Fe^{+++} அயனிகளாகவும், Pb^{++} அயனிகள் Pb^{++++} அயனிகளாகவும் Mn^{++} அயனிகள் Mn^{++++} அயனிகளாகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகின்றன. இறுதியில் சொல்லப்பட்டவை, நீரில் ஆக்சைடுகளாக மாறுவதால்,

$$Pb^{++++} + 2H_2O = PbO_2 \uparrow + 4H^+$$
$$Mn^{++++} + 2H_2O = MnO_2 \downarrow + 4H^+$$

மாங்கனீசும், காரீயமும் PbO_2 வாகவும் MnO_2 வாகவும் நேர்மின் முனையில் படிகின்றன.

நேர் மின்முனை பிளாட்டினத்தால் செய்யப்படாமல் வேறோர் உலோகத்தால் செய்யப்பட்டிருந்தால், மின்பகுப்பு நடக்கும்

1 மின்பகுபடும் பொருள்களும் நீரும் சேர்ந்து, இரண்டாந்தரவினை புரிவதால், H_2 உம். O_2 உம், உண்டாகின்றன என்று முன்பு நம்பப்பட்டது. Na_2SO_4 ஐப் பொறுத்து, இப் பொருள்கள் உலோகச் சோடியமெனவும் மாற்றமடையாத SO_4 தொகுதிகள் எனவும் கொள்ளப்பட்டன. இவை நீரில் நிலைத்திருக்க முடியாதாகையால் கீழ்க்கண்டபடி இரண்டாந்தர வினை புரிந்து விடுவதாக நம்பப்பட்டது.

$$4Na + 4H_2O = 4NaOH + 2H_2 \uparrow$$
$$2SO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O_2 \uparrow$$

இக் கருத்து இப்பொழுது கைவிடப்பட்டது. இதைச் சோதனை வழியாக நிரூபிகக முடியாது. மேலும். ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகளைபற்றிய அண்மைக் கொள்கைக்கு இஃது ஒத்துவராது.

பொழுது அவ் வுலோகமும் ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க வினைகளில் பங்கு கொள்ளும். எடுத்துக்காட்டாக, பிளாட்டினத்தை நேர் மின்முனையாகக் கொண்டு $CuSO_4$ ஐ மின்பகுப்புச் செய்யும் பொழுது நேர் மின்முனையில், நீரின் OH^- அயனிகள் O_2 வாயுவாக வெளியேறுமென முன்பு சொன்னோம். நேர் மின்முனைப் பொருளாகப் பிளாட்டினத்திற்குப் பதிலாகச் செம்பை எடுத்தால், எலக்ட்ரான்களை OH^- அயனிகளைவிட மிக வேகமாகச் செம்பு உலோகம் கொடுக்குமாகையால், OH^- அயனிகளுக்குப் பதிலாகச் செம்பு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும். ஆகவே, நேர்மின் முனை கரைந்து Cu^{++} அயனிகள் உண்டாகும். கீழ்க்கண்டபடி வினை செயல்படும்.

$$Cu - 2e = Cu^{++}$$

அதே வேளையில், கரைசலிலிருந்து சமானமான அளவு செம்பு எதிர் மின்முனையின்மேல் படியும். அதாவது, நேர்மின்முனையிலிருந்து எதிர்மின்முனைக்குச் செம்பு மாறும். இவ் வினையைப் பயன்படுத்திச் செம்பைச் சுத்தப்படுத்தல், மின்முலாம் பூசுதல் ஆகியவை செய்யலாம்.

வெள்ளி நேர்மின்முனையைப் பயன்படுத்தி NaCl ஐ மின்பகுப்புச் செய்தால், நேர்மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுவது உலோக வெள்ளியேயன்றி Cl^- அயனிகள் அல்ல. இதற்குக் காரணம், Ag^+/Ag (+ 0·80 V) ஆகையால், $Cl_2/2Cl^-$ (+ 1·36 V) என்ற அளவைவிடக் குறைவாயிருப்பதுதான். இவ்வகையில் உண்டான Ag^+ அயனிகள் AgCl ஆக நேர்மின்முனையின்மேல் படியும். இவ் வினைகளை மின் எடையறி அளவீடுகளில் Cl^-, Br^- மற்றும் I^- அயனிகளை அளவிடப் பயன்படுத்தலாம்.

130 மின்பகுப்பு விதிகள் (The Laws of Electrolysis)

மின்சுற்றில் பாய்ந்து செல்லும் மின்னாற்றலின் அளவுக்கும் மின்முனைகளில் வெளியேறும் பொருட்களின் அளவுக்குமுள்ள தொடர்பை, ஃபாரடேயின் இரு விதிகளும் விவரிக்கின்றன.

1. மின்முனைகளில் வெளியாகும் பொருள்களின் அளவுகள் கரைசலின் வழியாகப் பாய்ந்து செல்லும் மின்னாற்றலின் அளவும் நேர்விகித சமமாயுள்ளன.

காப்பர்சல்ஃபேட்டுக் கரைசலின் வழியாக 10, 100 கூலம்கள் மின்னாற்றலைச் செலுத்தினால், எதிர்மின்முனையில் வெளியாகும் செம்பின் அளவும் நேர்மின்முனையில் வெளியாகும் ஆக்ஸிஜன் அளவும், ஒரு கூலம் மின்னாற்றல் செலுத்தும் பொழுது வெளியாகும் அளவைப் போல் 10, 100 மடங்குகள் ஆகும்.

2. ஒரே அளவுள்ள மின்னாற்றலைச் செலுத்துவதால், மின்முனைகளில் வெளியாகும் வெவ்வேறு அளவுள்ள பற்பல

பொருள்கள் அவற்றின் வேதிச் சமான எண்களுக்கு நேர்விகித சமமாயுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டாக, சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசல் வழியாக 96,500 கூலம் மின்னாற்றலைச் செலுத்தினால், எதிர்மின்முனையில் (107·88 கி.) ஒரு கி.சமான எடையளவு வெள்ளி படியும். ஃபாரடேயின் இரண்டாவது விதியின்படி, பிறபொருள்களை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, இதே அளவுள்ள மின்னாற்றல் சமான அளவுகளான எப்பொருளையும் வெளியேற்றும். எடுத்துக் காட்டாக, 1·008 கி. H_2, $\frac{63 \cdot 54}{2}$ கி. Cu, $\frac{65 \cdot 37}{2}$ கி. Zn, $\frac{208 \cdot 98}{3}$ கி. Bi, 35·453 கி. Cl ஆகிய அளவுகள்.

மின்முனையில் 1 கி. சமான எடையளவு எப்பொருளையும் வெளியேற்றுவதற்கு வேண்டிய மின்னாற்றலின் அளவை ஃபாரடே (F) என்று குறிப்பிடுவது வழக்கம். ஒரு ஃபாரடே என்பது, 96,500 கூலம்கள் ஆகும்.

மின்பகுப்பு எப்படிச் செயல்படுகிறது என்னும் அண்மைக் கருத்தைக் கொண்டு ஃபாரடே விதிகளை விளக்கலாம். கரைசல்களின் வழியாக, மின்னாற்றலை அயனிகள்தான் கொண்டு செல்லுகின்றன. எதிர் எதிராகவுள்ள மின்முனைகளுக்குச் சென்று, அங்கு மின்னிறக்கமடைகின்றன. ஆகவே, எவ்வளவுக்கெவ்வளவு, அதிகமாக மின்னாற்றலைச் செலுத்துகிறோமோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு மேன்மேலும் பொருள்கள் மின்முனைகளில் படியவேண்டும் எனத் தெரிகிறது (ஃபாரடேயின் முதல் விதி).

ஒவ்வொரு தனிமத்திலும் ஒரு கிராம் அணு எடையில் அதே எண்ணிக்கை ($6 \cdot 02 \times 10^{23}$) யுள்ள அணுக்கள் உள்ளன. அதே வேளையில் எதிர்மின்முனையில் மின்னிறக்கப்பட்ட ஒவ்வொரு Ag^+ அயனியும் ஒவ்வோர் எலக்ட்ரானைப் பெறுகிறது. எதிர்மின் முனையில் ஒரு கி. அணு எடையான 108·87 கி. சில்வரை வெளியேற்ற $6 \cdot 02 \times 10^{23}$ எலக்ட்ரான்கள் தேவைப்படும். அவற்றின் மொத்த மின்னாற்றலின் அளவு,

$$1F = 96,500 \text{ கூலம்கள்.}$$

அதே அளவு மின்னாற்றல் $CuSO_4$ கரைசலில் செல்லும் பொழுது, ஒவ்வொரு Cu^{++} அயனியும் எதிர் மின்முனையில் இரண்டு எலக்ட்ரான்களை உட்கொள்ளுவதால், எதிர் மின் முனையில் வெளியாகும் Cu அயனிகளின் தொகை, Ag அணுக்களின் தொகையில் பாதியாகும்; அதாவது, $\frac{(6 \cdot 02 \times 10^{23})}{2}$ Cu

அணுக்கள், அல்லது அரை கி. அணுவாகும். இருப்பினும், அரை கிராம் அணு செம்பும் ஒரு கிராம் அணு வெள்ளியும் அவ் வுலோகங்களின் சமான எடைகளாகும். ஆகவே, சம எண்ணிக்கையில் கி. சமான எடையளவுள்ள பல பொருள்களை வெளியேற்ற அதே அளவு மின்னாற்றல்தான் தேவைப்படுகிறது எனத் தெரிகிறது (ஃபாரடேயின் இரண்டாவது விதி).

ஃபாரடேயின் இரண்டு விதிகளையும், கணித முறையில் கீழ்க் கண்டபடி எழுதலாம்.

$$q = \frac{e}{F} \cdot i \cdot t \qquad (1)$$

மின்முனையில் வெளியான பொருளின் அளவு q ஆகும். $\frac{e}{F}$ என்பது (கிராம் சமான எடை e ஐ, 96,500 ஆல் வகுத்தால் கிடைக்கும் ஈவு) இதற்குப் பெயர். அப் பொருளின் மின்வேதியியல் சமான அளவு ஆகும். அல்லது 1 கூலம் மின்னாற்றலினால் மின் முனையில் வெளியாகும் பொருளின் எடையைக் கிராமில் காட்டும் அளவு i என்பது மின்னாற்றலின் அளவை ஆம்பியரில் குறிக்கும் எண். t என்பது. நேரத்தை விநாடியில் குறிப்பிடும் எண்.

மின்னாற்றலின் அளவு 1 ஆம்பியராயிருந்தால் கரைசல் வழியாக ஒரு விநாடிக்கு ஒரு கூலம் மின்னாற்றலளவு சென்றிருக்கும். ஆகவே, $i \cdot t$ என்பது, கரைசல் வழியாகச் சென்ற மொத்த அளவு மின்னாற்றலாகும். ஒரு கூலம் மின்னாற்றல் $\frac{e}{F}$ கி. அளவு பொருளை வெளியேற்றுவதால், 1ஆவது சமன்பாட்டைத் தருவிக்கலாம்.

மின்பகுப்புக்குத் தொடர்புள்ள பல சிக்கல்களையும் 1ஆவது சமன்பாட்டைச் கொண்டு தீர்த்துவிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, குறிப்பிட்ட அளவு பொருளை மின்முனைகளில் வெளியேற்றுவதற்குத் தேவையான மின்னாற்றலை அளவிடல், குறிப்பிட்ட மின் வலிவில், மின்பகுப்புச் செய்யவேண்டிய நேரத்தைக் காணல் முதலியன. ஆயினும், இவ்வகையில் கணக்கிடும் முறையில் கிடைக்கும் முடிவும் தோராயமானவைதான் என்பதை நினைவில் வைக்கவேண்டும்.

நடைமுறையில், 1ஆவது சமன்பாட்டில் காட்டியதைவிட, மின்பகுப்புக்குச் செலவாகும் நேரம் அதிகமாகும். இதற்குக் காரணம், மின்முனையில் நடக்கும் முக்கியமான வினையுடன் வேறு பல பக்கவினைகள் செயல்படுவதுதான். எடுத்துக்காட்டாக, கரைசலில் கரைந்துள்ள ஆக்ஸிஜன் வாயு, $CuSO_4$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது எதிர் மின்முனையில் படியும் Cuஐ,

ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யக்கூடும். இக் காரணத்தால், Cu மீண்டும் Cu^{++} அயனிகளாகக் கரைசலுக்கு வர நேரும். சில வேளைகளில் Cu^{++} அயனிகளுடன்கூட H^{+} அயனிகளும் அரைகுறையாக மின்னிறக்கம் (குறிப்பாக மின்பகுப்பு முடியுந் தருவாயில்) அடையும். இவ் வகையான பக்க வினைகள் கூடுதலான மின்னாற்றலைப் பயன்படுத்துகின்றன. ஆகவே, மின்திறன், அனேகமாக எப்பொழுதுமே 100% அளவுக்குக் குறைவாக உள்ளமையால், 1ஆவது சமன்பாட்டில் கிடைத்த முடிவுக்கும் செய்முறையில் கிடைத்த முடிவுக்கும் வேறுபாடு உண்டாகும்.

131. பிரிகை அழுத்தம் (Decomposition Voltage)

ஒரு கரைசல் வழியாக மின்னாற்றலைச் செலுத்தும்பொழுது, மின்முனைகளில், மின்பகுப்பாலுண்டாகும் பொருள்கள் வெளியாகின்றன. இப் பொருள்களும், இவையுண்டாவதற்குக் காரணமான அயனிகளும், ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க அமைப்புகளை உருவாக்குகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, $CuCl_2$ கரைசலை, மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, எதிர் மின்முனையில் Cu^{++}/Cu என்ற அமைப்பு உண்டாகும். நேர் மின்முனையில் $Cl_2/2Cl^-$ என்ற அமைப்பு உண்டாகும். அதே விதமாக, $CuSO_4$ ஐ மின்பகுப்புச் செய்யுங்கால், எதிர் மின்முனையில் Cu^{++} Cu என்ற அமைப்பும் நேர் மின்முனையில் $O_2 + 4H^+/2H_2O$ என்ற அமைப்பும் உருவாகின்றன. H_2SO_4 ஐ மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது எதிர் மின்முனையில் $2H^+/H_2$ என்ற அமைப்பும் நேர் மின்முனையில் $O_2 + 4H^+/2H_2O$ என்ற அமைப்பும் உருவாகின்றன.

இவ் வமைப்புகள் ஒவ்வொன்றுக்கும் ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் உண்டு. ஒவ்வொன்றும் ஓர் அரை மின்கலமாகும். இரு அமைப்புகளும் மின்சுற்றுல் பொருத்தப்பட்டிருப்பதால், ஒவ்வொன்றும் தனித்தனியான மின்னழுத்தத்தைக் கொண்ட மின்கலமாகச் செயல்படும். இம் மின்னழுத்தம், மின்பகுப்பு நடப்பதற்காக வெளியிலிருந்து செலுத்தப்படும் மின்னழுத்தத்திற்கு எதிராக உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, 1 *M*, $CuCl_2$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, எதிர் மின்முனையில் Cu^{++}/Cu என்ற அமைப்புச் செயல்படும். இவ்வமைப்பின் மின்னழுத்தம் அதன் நியம மின்னழுத்தமான $+0{\cdot}34$ V (Cu^{++} அயனியின் அடர்வு 1கி. அயனி லிட்டர் ஆகையால்) ஆகும். $Cl_2/2Cl^-$ என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் $+1{\cdot}36$ V. ஆகும். மின்கலனில், குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கொண்ட அமைப்பு எதிர்க்குறியுடைய மின்முனையாகச் செயல்படவேண்டுமென நமக்குத் தெரியும். அதாவது, அவ்வமைப்பு மின்சுற்றில் எலக்ட்ரான்களைப் புகவிடுகின்றன. ஆகவே, மின்பகுப்பு நடை-

பெறுவதால் உண்டாகும் மின்கலனின் எதிர்மின் முனையில் நடக்கும் வினையைக் கீழ்க்கண்டபடி காட்டலாம்.

$$Cu - 2e = Cu^{++}$$

இவ் வினையும், மின்சுற்றில் அல்லால் உண்டாகும் மின்னாற்றல் செல்லும் திசையும் மின்பகுப்பு நடப்பதற்கு வெளியிலிருந்து செலுத்தும் மின்னாற்றலினால் உண்டாவனவும் எதிர் எதிராக வுள்ளன. பிந்தியதில், Cu^{++} அயனிகள் Cu ஆக ஆக்ஸிஜனிறக்கப் பட்டு எதிர்மின் முனையில் படியும். ஆனால், இங்கு Cu, Cu^{++} ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டுக் கரைக்கப்படுகிறது. மின்பகுப் பாய்வில் எலக்ட்ரான்கள் மின்கலத்தில் அடுக்கிலிருந்து எதிர் மின் முனைக்குச் செல்லுகின்றன. ஆனால், இங்கு எதிர் மின்முனையி லிருந்து கிளம்பி மின்கல அடுக்கின் பக்கம் நேர்மின் முனைக்குச் செல்லுகின்றன. இதே விதமாக, மின்பகுப்பு நடக்கும்பொழுது செயல்படும் வினைகளுக்கு எதிராகவுள்ள வினைகள் (எலக்ட்ரான் களைப் பெறுவதும் குளோரினைக் குளோரின் அயனிகளாக ஆக்ஸிஜ னிறக்கம் செய்வதும்) நேர்மின் முனையில் நடக்கின்றன.

ஆகவே, மின்புகுப்பு நடைபெறுவதாலுண்டாகும் பொருள் கள் எதிர் மின்முனையில் தோன்றுவதன் காரணமாக, வெளியி லிருந்து செலுத்தப்படும் மின்னாற்றலின் திசைக்கு எதிராக அமைப்பில் மின் உந்துவிசை உருவாகும். இவ் விளைவின் பெயர் மின் வேதியியல் தளவிளைவு என்பதாகும். இக் காரணத்தால் உண்டாகும் பின்னோக்கிப் பாயும் மின்னழுத்தம், தளவிளைவா லுண்டாகும். மின்னழுத்தம் எனப்படும்.

அது செயல்படுவதைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் காட்டலாம். மின்பகுப்பு நடந்துகொண்டிருக்கையில் மின்னாற்றலைத் துண்டித்து, உடனே மின்முனைகளை ஒரு மின்னோட்டமானியுடன் பொருத்தி விட்டால், வெளியிலிருந்து மின்னாற்றல் சென்றுகொண்டிருக்கும் பொழுது, முள்திரும்பிய திசைக்கு எதிர்த்திசையில் இப்பொழுது திரும்பும் மின் வேதியியல் தளவிளைவு, மின்னாற்றலடர்த்தியைப் பொறுத்திருப்பதில்லை[1]. மின்முனைப் பொருள்களுக்கு மாறான பொருள்கள் அங்கு வெளியாவதால் இவ் விளைவு உண்டாகும். தளவிளைவு நீக்கிகள் என்னும் பொருள்களைச் சேர்த்து, இதை விலககலாம். இப் பொருள்கள், மின்பகுப்பிலுண்டாகும் பொருள் களுடன் சேர்ந்து அவற்றை விலக்கிவிடும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு மின்முனையில் ஆக்ஸிஜன் அல்லது குளோரின் வெளியானால் தளவிளைவு நீக்கியாக, ஹைட்ராக்ஸைல் அமீன் ஹைட்ரோ

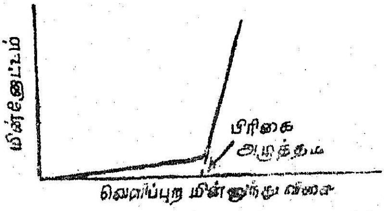
[1] மின் அடர்த்தி என்பது, மின்முனைப் பரப்பளவில் அலகு அளவுக்குப் பொருத்தமான மின்னாற்றலளவாகும (ஒரு சதுர செ. மீட்டருக்குப் பொருத்தமான மின்னாற்றலளவு, ஆமபியரில், A/செ. மீ2)

குளோரைடைப் பயன்படுத்தினால், பொருத்தமான நேர் அயனிகளை நீக்கிவிடும். இதே விதமாக, மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியானால், HNO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$ போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றிகள் தளவிளைவு நீக்கிகளாகப் பயன்படும்.

சற்றுமுன் விவரித்தபடி, மின்முனைகளில் புதிதாக ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க அமைப்புகள் உருவாவதால், தளவிளைவு உண்டாவது ஒரு காரணம். மற்றும், மின்பகுப்பு நடக்கையில் ஏற்படும் அடர்வு மாற்றங்களினாலும் உண்டாகலாம். எடுத்துக்காட்டாக, $CuSO_4$ கரைசலைச் செம்பு மின்முனைகளைக் கொண்டு மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, நேர்மின்முனையில் செம்பு கரைந்து, எதிர்மின் முனையில் படியும். ஆகவே, இரண்டு மின்முனைகளிலும் Cu^{++}/Cu என்ற அதே அமைப்பு உள்ளது. ஆயினும், அதன் மின்னழுத்தம் Cu^{++} அயனிகளின் அடர்வைப் பொறுத்திருக்குமாகையால் கீழ்க்கண்ட நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டின்படி,

$$E = 0{\cdot}34 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log [Cu^{++}]$$

மேலும் நேர் மின்முனையைச் சுற்றி அடர்வு உயர்ந்தும், எதிர் மின்முனையைச் சுற்றி அடர்வு குறைந்தும் மின் பகுப்பு நடக்கும் பொழுது காணப்படும். இங்கும் தளவிளைவு மின்னழுத்தம் உண்டாகும் (அடர்வுத் தளவிளைவு). ஆகவே, மின்பகுப்புத் தொடர்ந்து நடைபெறவேண்டுமானால், தளவிளைவு மின்னழுத்தத்தைவிடக் கூடுதலான மின்னழுத்தத்தை வெளியிலிருந்து செலுத்தவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. செய்முறையிலும் இம்முடிவு உறுதியாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சல்ஃபூரிக் அமிலம் சேர்ந்த $CdSO_4$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, வெளியிலிருந்து செலுத்தப்படும் மின்னழுத்தம் 2·03 V அளவுக்குக் குறைவானால், மின்பகுப்பு ஒரு வினாடிக்கு நடப்பதாகத் தோன்றும். உடனே மின் சுற்றில் மின்னோட்டத்தின் அளவு பூஜ்யமாகக் குறைந்து, மேலும் மின்பகுப்புப் பொருள்கள் வெளியாவது நின்றுவிடும். மாறாக, மின்னழுத்தம் 2·03 V அளவுக்கு மேல் இருப்பின், மின்பகுப்புத் தொடர்ந்து நடைபெறுவதோடு, மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு உயரஉயர மின்னோட்டத்தின் வலிவும் தொடர்ந்து உயரும். 72ஆவது படத்தில் இம்முடிவு காட்டப்பட்டிருக்கிறது.



படம் 72. மின்பகுப்பு நடைபெறுகையில் மின்னழுத்தம் கூடுதலுக்குப் பொருத்தமான மின்னோட்ட வலிமையில் மாற்றம்.

கொடுக்கப்பட்டுள்ள மின்பகு பொருளில் தொடர்ச்சியாக மின்பகுப்பு உண்டாவதற்கு, மின்முனைகளில் செலுத்தப்பட வேண்டிய குறைந்த அளவு மின்னழுத்தத்தினளவுக்குப் பிரிகை மின்னழுத்தம் எனப்பெயர் (E_d).

அட்டவணை 21

சில மின்பகு பொருள்களின் நார்மல் கரைசல்களின் பிரிகை மின்னழுத்தங்கள்

மின்பகுப்பு	பிரிகை மின்னழுத்தம் V	மின்பகு பொருள்	பிரிகை மின்னழுத்தம் V	மின்பகு பொருள்	பிரிகை மின்னழுத்தம்
$ZnSO_4$	2·35	$Pb(NO_3)_2$	1·52	HCl	1·34
$ZnBr_2$	1·80	$AgNO_3$	0·70	HBr	0·94
$CdSO_4$	2·03	$CuSO_4$	1·36	HI	0·52
$CdCl_2$	1·88	H_2SO_4	1·67	NaOH	1·69
$Cd(NO_3)_2$	1·98	HNO_3	1·69	KOH	1·67
$NiSO_4$	2·09	$HClO_4$	1·65	NH_4OH	1·74
$NiCl_2$	1·85	H_3PO_4	1·70		

பல மின்பகு பொருள்களின் பிரிகை மின்னழுத்தங்கள் XXI ஆவது பட்டியலில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

மின்பகு பொருளின் எதிர் அயனி, நேர் அயனி ஆகிய இரண்டையும் பொறுத்து, அதன் பிரிகை மின்னழுத்தம் அமைந்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, பற்பல உலோகங்களின் சல்ஃபேட்டுகள் வெவ்வேறு பிரிகை மின்னழுத்தத்தைக் கொண்டுள்ளன (இங்கு எதிர் அயனி ஆதிக்கம் செலுத்தும்). இதே விதமாக, ஒரே உலோகத்தின் குளோரைடு, சல்ஃபேட்டு ஆகியவற்றின் பிரிகை மின்னழுத்தங்கள் வெவ்வேறு அளவாகும். இங்கு நேர் அயனியின் ஆதிக்கம் வெவ்வேருகவுள்ளது. வெவ்வேருன, இயைபுகளைக் கொண்ட ஆக்ஸி அமிலங்களான H_2SO_4, HNO_3 $HClO_4$, H_3PO_4, ஆகிய மற்றும் வங்காரங்களான KOH, NaOH ஆகியவற்றிற்கு ஒரே அளவான பிரிகை அழுத்தம் (சுமாராக 1·7 V) காணப்படுகிறது. இதற்குக் காரணம் என்னவெனில், இப் பொருள்களின் கரைசல்களை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது மின்முனைகளில் அதே அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப்படுவதாகும். எதிர் மின்முனையில் H^+ அயனிகளும், நேர் மின்முனையில் OH^- அயனிகளும் ஆகும்[1].

பிரிகை மின்னழுத்த எல்லாவற்றிற்கும் சமமாயிருப்பது, செய்முறையில் நமக்குக் கிடைத்த ஒரு செய்முறைச்சான்று ஆகும். அதாவது, மின்னிறக்கப் படுவது H^+ அயனிகளும, OH^- அயனிகளும்தான் என்றும SO_4^{--}, NO_3^-, ClO_4^-, Na^+, K^+. அயனிகள் அல்ல என்றும தெரிகிறது. அப்படியில்லையெனில் இந்த அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் பிரிகை மின்னழுத்தங்கள் வெவ்வேருக அமையும.

பிரிகை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பும், தளவிளைவு மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பும் சமமெென முன்பு சொன்னோம். பிந்தியது, மின்முனைகளில் உருவாகும் இரண்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாடு என முன்பு பார்த்தோம். இம்மின்னழுத்தங்களை நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, 1 M $CdSO_4$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும் பொழுது, அதன் pH ஐப் பூஜ்யமாக வைத்தால் (அதாவது $[H^+]$ $= 1$ என வைத்து), Cd^{++}/Cd என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் அதன் நியம மின்னழுத்தமான $E_c = -0{\cdot}40$ V ஆகும். அதே போல், $[H^+] = 1$ என்ற சூழ்நிலையில் $O_2 + 4H^+/2H_2O$ என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் அதன் நியம, மின்னழுத்தமான $E_a = +1{\cdot}23$ V ஆகும். ஆகவே, 1 M $CdSO_4$ கரைசலின் பிரிகை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு, கீழ்க்கண்ட அமைப்புகளைச் சேர்த்த மின்கலத்தின் மின்னழுத்தமென எதிர்பார்க்கவேண்டும்.

$$E_d = E_a - E_c = 1{\cdot}23 - (-0{\cdot}40) = 1{\cdot}63 \text{ V}$$

ஆயினும், செய்முறையில் கண்ட 2·03 V அளவக்கு இது குறைந்துள்ளது. E_d ஐக் கணக்கிடும்பொழுது, மின்முனைகளின் மிகை மின்னழுத்தங்களைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளாததுதான் இதற்குக் காரணம். $2H^+/H_2$, $O_2 + 4H^+/2H_2O$, $Cl_2/2Cl^-$ போன்ற வாயு அரை மின்கலங்கள், மின்பகுப்பு நடக்கும் பொழுது உருவாகின்றன. ஆனால், அவற்றின் நியம மின்னழுத்தங்களை அளக்கும் சூழ்நிலைகளில் இவ்வமைப்புகள் அமைந்திருக்க வில்லை. அப்படி அமைந்திருக்குமானால், மின்முனை பிளாட்டினப் பூச்சுப் பிளாட்டினத் தகடாக இருக்கவேண்டும். ஆனால், இங்கு, வழவழப்பான பிளாட்டினத் தகடு, அல்லது பிளாட்டினக் கம்பியிலிருந்துதான் வெளிப்படுகிறது.

H^+ அயனிகளை, ஹைட்ரஜன் தனிமமாக மாற்றுவது, அல்லது நீர்மூலக்கூறை ஹைட்ரஜன் அயனியாகவும் ஆக்ஸிஜனாகவும் மாற்றுவது போன்ற வினைகளின் சூழ்நிலைகள் மாறப்படுவது, முறையே அவ்வமைப்புகளின் மின்னழுத்தங்களில் மாற்றத்தை உண்டாக்குமென செய்முறையில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. எடுத்துக்காட்டாக, $2H^+$ H_2 என்ற அமைப்பின் நியம மின்னழுத்தினளவு (H_2 அளவுகோலில்) பூஜ்யமாயிருக்கையில், வழுவழுப்பான பிளாட்டின மின்முனையில், வாயு மண்டல அழுத்தத்தில் ஹைட்ரஜன் வாயு இருக்கையில், அதே அளவு H^+ அயனி அடர்வுள்ள கரைசலில், இவ்வமைப்பின் மின்னழுத்தம் $-0{\cdot}07$ V ஆகவுள்ளது. வேறு உலோகங்களான செம்பு, காரீயம், ரசம் போன்றவற்றை மின்முனையாகப் பயன்படுத்தினால், இவ்வமைப்பின் மின்னழுத்தம் மாறுகிறது.

ஒரு குறிப்பிட்ட அமைப்பில், பிளாட்டினப் பசை பூசப்பட்ட மின்முனையை வேறொரு மின்முனையாக மாற்றுவதால் உண்டாகும் மின்னழுத்த வேறுபாட்டுக்கு, அக் குறிப்பிட்ட மின்முனையில், குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் (ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் குளோரின் போன்றவை) மிகை மின்னழுத்தம் எனப் பெயர்.

வெவ்வேறு உலோகங்களை மின்முனைகளாகக் கொண்டு, சாதாரண வெப்பநிலையில், 0·01A/செ.மீ² அளவுள்ள மின் அடர்த்தி நிலையில், ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தங்கள் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

எதிர் மின்முனை உலோகம்	Pt பிரகாசமான	Au	Fe	Cu	Zn	Hg	Sn	Pb
மிகை மின்னழுத்தம்	—0·07	—0·39	—0·56	—0·58	0·75	—1·04	—1·08	—1·09

இம் முடிவின்படி பார்த்தால், சில மின்முனைகளில் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தினளவு மிகக் கூடுதலாக இருக்க முடியுமெனத் தெரியும் (குறிப்பாக, ரசம், காரீயம், வெள்ளீயம் போன்ற மின்முனைகளில்). எடுத்துக்காட்டாக, பிளாட்டினம் பூசப்பட்ட பிளாட்டின மின்முனையில் உண்டாகும் மின்னழுத்தைவிட. எதிர்க் குறியுடன் 1.04 V அளவுக்கு $2H^+/H_2$ என்ற அமைப்பின் நியம மின்னழுத்தம் ரச மின்முனையில் உண்டாகும். மின் பகுப்பாய்வில், ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு மிகவும் முக்கியமானதாகும். ஏனெனில், அவற்றின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்த அளவின்படி பார்த்தால், எதிர்மின் முனையில் வெளியேற முடியாத உலோகங்கள் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பைப் பொறுத்து எதிர் மின்முனையில் வெளியேறுகின்றன.

உலோகத்தின் தன்மை மற்றும் அதன் புறப்பரப்பு ஆகியவற்றுடன்கூட, மின் அடர்த்தி, வெப்பநிலை ஆகியவற்றையும் பொறுத்து மிகை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு அமையும். வெப்பநிலை உயரஉயர, மிகை மின்னழுத்தம் குறையும். மாறாக, மின் அடர்த்தி, கூடும்பொழுது மிகை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்புக் கூடும். எடுத்துக்காட்டாக, மின் அடர்த்தியின் மதிப்பு 0·1 A/செ.மீ² ஆக உள்ளபொழுது செம்பின்மேல், ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்த அளவு 0·85 V ஆகும். ஆனால், 0·01 A/செ.மீ² ஆக உள்ளபொழுது அதன் மதிப்பு 0·58 V தான்.

பிறவாயு அரை மின்கலங்களிலும்கூட, மிகை மின்னழுத்த விளைவுகள் காணப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, அமிலக் கரைசலில்

வழுவழுப்பான பிளாட்டின மின்முனையில் ஆக்ஸிஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு + 0·4 V. ஆகும். மாறாக, $O_2+4H^+/2H_2O$ என்ற அமைப்பின் நியம மின்னழுத்தத்தினளவு அதே மின்முனையில் 0·40 V ஆகும். அதாவது, பிளாட்டினம் பூசிய மின் முனையைப் பயன்படுத்தி அளந்த மின்னழுத்த மதிப்புக்குமேல் நேர்க்குறியுடன் இந்த அளவு சேரும். அதன் மதிப்பு 1·23+0·40 = 1·63 V ஆகும். காரக் கரைசலில் ஆக்ஸிஜன் மிகை மின்னழுத் தத்தினளவு + 1·4 V ஆகும்.

உலோகங்கள் வெளியாகும்போதும் மிகை மின்னழுத்தம் ஏற்படும். இருப்பினும், சாதாரண மின் அடர்த்தி நிலைகளில் அதன் மதிப்பு மிகக் குறைவாகையால் அதைப் புறக்கணித்து விடலாம்.

மிகை மின்னழுத்த விளைவை விவரிக்கும் வகையில் பல கருத்துகள்தெரிவிக்கப்பட்டன. எடுத்துக்காட்டாக, H^+ அயனிகள் மின்னிறக்கப்பட்டு, மின்நடுநிலையுள்ளவையாக மாறிய ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளாக மாறும் வினையையும், ஹைட்ரஜன் வாயு மின்முனைப் பரப்பிலிருந்து எதிர் முடுக்கத்துடன் வெளி யேறும் வினையையும், ஹைட்ரஜன் மிகை மின் அழுத்தத்துக்குக் காரணமாகக் காட்டலாம். கல்விமானான A. N. ஃப்ரும்கின் என்னும் விஞ்ஞானி அவர்களால் அண்மையில் வெளியிடப்பட்ட தத்துவப்படி, எதிர் முடுக்கத்துடன் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் மின்னிறக்கமடைவதுதான் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத் துக்குக் காரணம் ஆகும்.[1]

மிகை மின்னழுத்தம் உள்ளபடியால், பிரிகை மின்னழுத் தத்தைக் கணக்கிடும்பொழுது, எதிர்மின்முனை நேர்மின்முனை ஆகியவற்றின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களின் (E_a மற்றும் E_c) மதிப்புகளைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளவேண்டியது மட்டு மன்றி, இம் மின்முனைகளில் உள்ள மிகை மின்னழுத்தங்களையும் (P_a மற்றும் P_c) எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். பிரிகை மின்னழுத் தத்தைக் குறிக்கும் வாய்பாடு கீழ்வருமாறு:

$$E_d = (E_a + P_a) - (E_c + P_c) \qquad (1)$$

எடுத்துக்காட்டாக, 1 M H_2SO_4 கரைசலின் பிரிகை மின் னழுத்தத்தை இவ் வாய்பாட்டின் உதவிகொண்டு கணக்கிடு வோம். மின்பகுப்பு நடந்துகொண்டிருக்கையில் எதிர் மின் முனையில் $2H^+ H_2$ என்ற அமைப்பும், $O_2 + 4H^+/2H_2O$ என்ற அமைப்பு நேர் மின்முனையிலும் உருவாகின்றன. ஆகையால், E_a = 1·23 V மற்றும் E_c = 0 ஆகும். வழுவழுப்பான பிளாட்டின

[1] Theories of overvoltage are put forward in greater detail in textbooks on physical chemistry.

மின்முனைகள் பயன்படுத்தப்பட்டால், $P_a = 0{\cdot}40$ V மற்றும் $P_c = 0{\cdot}07$ V ஆகும். ஆகவே,

$$E_d = (1{\cdot}23 + 0{\cdot}40) - (0 - 0{\cdot}07) = 1{\cdot}70 \text{ V}$$

செய்முறையில் கண்ட முடிவான (1·67 V)உம் இம் முடிவும் ஒத்திருக்கின்றன. முன்னே நாம் பார்த்த 1 *M* $CdSO_4$ கரைசலின் மின்பகுப்புக்கும் கீழ்க்கண்டபடி இரு முடிவுகளும் ஒத்திருக்கின்றன.

$$E_d = (1{\cdot}23 + 0{\cdot}40) - (-0{\cdot}40 + 0) = 2{\cdot}03 \text{ V}$$

மின்பகுபொருளின் அடர்வு 1 *M* ஆக இல்லையானால், 1ஆவது சமன்பாட்டிலுள்ள E_a மற்றும் E_c ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டைக் கொண்டு கணக்கிடவேண்டும். எதிர்மின்முனையில் குறிப்பிட்ட உலோகம் முழுவதும் வெளியேறுவதற்குப் பொருத்தமான பிரிகை மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடுவது ஒரு சிறப்புப் பண்புடன் காணவேண்டிய ஒன்றாகும். பொருத்தமான அயனியின் அடர்வு, கரைசலில் 10^{-6} கி. அயனி/லிட்டர் என்ற அளவுக்குக் கீழாகச் சென்றவுடன் அவ்வயனி முழுவதும் வெளியேறி விட்டதாகக் கொள்ளலாம். $CdSO_4$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்கையில், Cd^{++} அயனியின் அடர்வுக்குப் பொருத்தமான E_c-ன் மதிப்பு வருமாறு :

$$E_c = -0{\cdot}40 + \frac{0{\cdot}058}{2} \log 10^{-6} \approx -0{\cdot}57 \text{ V ஆகும்.}$$

இதற்கு மாறாக, $O_2 + 4H^+/2H_2O$ என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் மின்பகுப்பு நடக்கும்பொழுது மிகக் குறைந்த அளவு மாற்றமடைவதால் இம் மாற்றத்தைக் கணக்கிலெடுக்காமல் விட்டுவிடலாம்.

கீழ்க்கண்ட கணக்கீட்டின்படி இம் முடிவை உறுதிப்படுத்தலாம். ஆக்ஸிஜனின் கரைதிறன் குறைவாகையால், நேர் மின்முனையைச் சுற்றியுள்ள கரைசலில் அவ்வாயு தெவிட்டிய நிலையில் உள்ளது. ஆகையால், O_2 அடர்வு மாறிலியாகும். ஆகையால், நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டில் அஃது இடம் பெறாது. இதே போன்று H_2O வின் அடர்வும் மாறிலியாகையால் இடம் பெறாது. ஆகவே, நாம் எடுத்துக்கொண்ட அமைப்புக்குள்ள நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு வருமாறு :

$$E = 1{\cdot}23 + \frac{0{\cdot}058}{4} \log [H^+]^4 \text{ அல்லது}$$

$$E = 1{\cdot}23 + 0{\cdot}058 \log [H^+]$$

கரைசலின் அமிலத்துவம் தொடக்கத்தில் $[H^+] = 1$, என இருந்து, மின்பகுப்புக்கு எடுத்துக்கொண்ட $CdSO_4$-ன் அடர்வு 0.1 *M* ஆனுல், எதிர் மின்முனையில் 0·1 கி. அயனி அளவுள்ள Cd^{++} அயனிகள் வெளியேறுவதற்குச் சமானமான அளவு (0·2 கி. அயனி) H^+,அயனிகள் நேர் மின்முனையில் வெளியேறும். ஆகையால், H^+ அயனியின் அடர்வு 1-ல் இருந்து 1·2 கி. அயனி/லிட்டருக்கு உயரும். அப்படியானுல் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கும்.

$$E_a = 1{\cdot}23 + 0{\cdot}058 \log 1{\cdot}2 = 1{\cdot}23 + 0{\cdot}005 \approx 1{\cdot}23 \text{ V}$$

ஆகையால்,

$$E_d = (1{\cdot}23 + 0{\cdot}40) - (-0{\cdot}57 + 0) = 2{\cdot}20 \text{ V}$$

இம் முடிவின்படி பார்த்தால், மின்முனைகளில் குறைந்தது 2·20 V அளவு மின்னழுத்தத்தைச் செலுத்தினுல்தான் Cd^{++} அயனிகளை முழுவதும் படியச் செய்ய முடியுமெனத் தெரியும். இம் மாதிரியே, தேவையான பிற மின்னழுத்தங்களையும் கணக்கிடலாம்.

132. உலோகங்களை மின்பகுப்பால் பிரித்தல் (Electrolytic Separation of Metals)

மின்பகுப்பில் ஈடுபடுத்தப்பட்டிருக்கும் உப்பின் பிரிகை மின்னழுத்தத்திற்குமேல் கூடுதலான மின்னழுத்தத்தை வெளியிலிருந்து செலுத்துவது, எதிர்மின்முனையில் ஒரு குறிப்பிட்ட உலோகம் படிவதற்கான தேவையாகும். ஆகவே, பகுப்பாய்வு செய்யப்படவேண்டிய கரைசலில் வெவ்வேறு உலோக உப்புகள் கரைந்திருந்து, மேலும், அவற்றின் பிரிகை மின்னழுத்தங்களும் கணிசமான அளவுக்கு வேறுபட்டிருப்பின் (சுமாராக 0·2 முதல் 0·4 V வரை அல்லது அதற்கு மேலும்), குறிப்பிட்ட உலோகங்களைக் கரைசலிலிருந்து பிரித்தெடுப்பதோடு மட்டுமல்லாமல் ஒவ்வொன்ருக அளவறி முறையில் அளவிடவும் செய்யலாம். கீழ் வரும் எடுத்துக்காட்டால் இதை விளக்குவோம். ஒவ்வொன்றும் 0·1 *M* அடர்வுள்ள Ag_2SO_4 $CdSO_4$ ஆகிய இருபொருள்கள் கொண்ட கலவையை மின்பகுப்புச் செய்வதாகக் கொள்வோம். வெள்ளியை முழுவதும் வெளியேற்றுவதற்கான மின்னழுத்தமாவது ($E_0 = 0{\cdot}80$ V)

$$E_c = 0{\cdot}80 + 0{\cdot}058 \log 10^{-6} = 0{\cdot}45 \text{ V}$$
$$E_d = (1{\cdot}23 + 0{\cdot}40) - (0{\cdot}45 + 0) = 1{\cdot}18 \text{ V}$$

காட்மியத்தைப் படியவைக்கத் தேவையான மின்னழுத்தத்துடன் இம் மின்னழுத்தத்தை ஒத்துப் பார்ப்போம் ($E_0 = -0{\cdot}40$ V).

$$E_c = -0{\cdot}40 + \frac{0{\cdot}058}{2}\log 0{\cdot}1 \approx -0{\cdot}43 \text{ V}$$

$$E_d = (1{\cdot}23 + 0{\cdot}40) - (-0{\cdot}43 + 0) = 2{\cdot}06 \text{ V}$$

E_d-ன் மதிப்புகளைப் பார்த்தால், பொருத்தமான மின்னழுத்தங்களைத் தேர்ந்தெடுத்தால், எதிர் மின்முனையில் முதலில் வெள்ளியைப் படியவைத்து அளவிட்டுப் பிறகு, காட்மியத்துக்கு மீண்டும் இம் முறையைப் பின்பற்றலாமெனத் தெரிகிறது. வெள்ளியை வெளியேற்றுவதற்கு மின்னழுத்தத்தினளவு 1·18-ல் இருந்து 2·06 V வரை இருக்கவேண்டும். காட்மியத்திற்கு, அதன் அளவு 2·2V அளவுக்குமேல் இருக்க வேண்டுமெனத் தெரியும். நடைமுறையில் வெள்ளியை 1·35–1·38 V மின்னழுத்த அளவில்தான் படியவைக்கிறார்கள். அதேபோல் காட்மியத்தை 2·6–2·7 V அளவில் படியவைக்கப்படும். இங்குக் குறிப்பிட்ட இரண்டு உப்புகளுக்குமேல் காப்பர் சல்ஃபேட்டும் ($E_d \approx 1{\cdot}36$ V) கரைசலில் இருப்பின், முதலில் வெள்ளியையும் பிறகு செம்பையும், இறுதியில் காட்மியத்தையும் படியவிட்டுப் பிரிக்க முடியும்.

இவ் வெடுத்துக்காட்டின்படி பார்த்தால், குறைந்துகொண்டு வரும் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களின் மதிப்பு வரிசைப்படி மின்பகுப்புச் செய்யுங்கால், உலோகங்கள் வெளியேறுகின்றன எனத் தெரிகிறது. இதற்குக் காரணம் காண்பது கடினமன்று உயர்ந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களைக் கொண்ட உலோகங்கள் எளிதில் வேதியியல் மாற்றமடையாதவையாகும். அதாவது, குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களையுடைய உலோகங்களைக் காட்டிலும் ஆக்ஸிஜனேற்றுவதற்குக் கடினமாக உள்ள உலோகங்கள் இதற்கு மாறாக, எளிதில் வேதிமாற்றமடையாத உலோகங்களின் எதிர் அயனிகள் வலிவுள்ள ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகையால், மின்பகுப்பு நடக்கையில் எளிதில் ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்டு விடுமாகையாலும், குறைந்த மின்னழுத்தங்களில் வினைசெயல்படுமாகையாலும் குறைந்த அளவு ஆற்றல்தான் தேவைப்படும். இருப்பினும், எடுத்துக்கொண்ட அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு, உலோகத்தின் தன்மையைப் பொறுத்துமட்டுமல்லாமல், கரைசலிலுள்ள அயனியின் அடர்வையும் பொறுத்துள்ளது. ஆகையால், அணைவுகள் உண்டாக்குவதன்மூலமாக அயனிகளின் அடர்வுகளை மாற்றம் செய்தால், சில வேளைகளில், மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது இவ் வுலோகங்கள் படியும் வரிசையையும் மாற்ற முடியும். எடுத்துக்காட்டாக, $CuSO_4$, $CdSO_4$ கொண்ட கலவைக் கரைசலில் முதலில் செம்பைப் படியவைத்துப் பிரிக்க

வேண்டுமென முன்னே கூறப்பட்டது. இருப்பினும் கரைசலில் தேவையான அளவு KCN கரைசலைச் சேர்த்தால், காட்மியத்தை 2·5 V மின்னழுத்த அளவில் எதிர்மின்முனையில் முழுவதுமாகப் படியவைக்கலாம். அதே வேளையில் செம்பு முழுவதும் கரைசலில் நிற்கும் இரண்டு எதர் அயனிகளும் அணைவுகளாக மாறுகின்றன என்பதுதான் இதற்குக் காரணம். $[Cd(CN)_4]^{--}$ ($K_{inst} = 7{\cdot}7 \times 10^{-18}$) மற்றும் $[Cu\,CN)_4]^{---}$ ($K_{inst} = 5{\cdot}1 \times 10^{-31}$) செம்பு அயனியின்[1] அணைவின் K_{inst} மதிப்பு மிகக் குறைவாயுள்ளபடியால் கரைசலில் Cd^{++} அயனியின் அடர்வைவிட, Cu^{++} அயனியின் அடர்வு மிகவும் குறைந்துவிடும். ஆகையால், Cu^{++}/Cu என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் Cd^{++}/Cd என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தத்தைவிட மிகக் குறைந்து விடுகிறது. இக் காரணத்தால் இச் சூழ்நிலைகளில் செம்பு எளிதில் வேதி மாற்றமடையும் உலோகமாகச் செயல்பட்டுக் காட்மியத்தைவிட உயர்ந்த மின்னழுத்த நிலையில் வெளியேறிப் படிகிறது.

மின்பகுப்பின் துணைகொண்டு உலோகங்களைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு அணைவு உண்டாதல் எவ்வளவுத் தூரம் துணைபுரிகிறது என்பதை இந்த எடுத்துக்காட்டு நன்கு விளக்குகிறது.

133. கரைசலின் pH மதிப்பின் விளைவுகள் (Effect of Solution pH)

மின்பகுப்பு நடந்துகொண்டிருக்கையில் அதன்மேல் கரைசலின் pH மதிப்புச் செலுத்தும் ஆதிக்கத்தைப்பற்றி ஆராயும் பொழுது, மேலே குறிப்பிட்ட கருத்துகளையும் மனத்தில் கொள்ள வேண்டும். நீர்க் கரைசல்களில் எப்பொழுதும் H^+ அயனிகள் உள்ளனவாதலால், அளவிடப்படவேண்டிய உலோகத்தின் எதிர் அயனிகளுக்குப் பதிலாக, இந்த ஹைட்ரஜன் அயனிகள் எதிர் மின்முனையில் மின்னிறக்கப்படலாமென்னும் உண்மையை ஒரு பொழுதும் மறக்கலாகாது. இருப்பினும், ஹைட்ரஜன் வெளியேறுவதற்குத் தேவையான மின்னழுத்தத்தைவிட உலோகத்தை வெளியேற்றுவதற்குத் தேவையான மின்னழுத்தம் கூடுதலாக இருந்தால்தான், இப்படி நடக்கும். ஆகையால், கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனி உலோக அயனி ஆகியவற்றின் அடர்வுகளுக்குப் பொருத்தமான ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களைத் தெரிந்திருந்தால், உலோகத்தின்மேல் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டு, எதிர்மின் முனையில் என்ன பொருள் வெளியேறுமென அறிமுறையில் எளிதில் வருவதுரைக்கலாம், இதை விளக்கும் வகையில் கீழ்க் கண்ட உத்திக்கணக்கைப் பார்ப்போம். pH மதிப்பு, பூஜ்யமா

[1] KCN முதலில் Cu^{++} அயனிகளை Cu^+ அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து, பிந்திய அயனிகள் பிறகு $[Cu(CN)_4]^{---}$ என்ற அணைவு அயனிகளைக் காடுக்கின்றன.

யிருக்கையில் 'அதாவது, $[H^+] = 1$கி. அயனி/லிட்டராக இருக்கையில் 0·1 M $CuSO_4$ ஐ மின்பகுப்புச் செய்யமுடியுமா ?

முதலில் $[Cu^{++}] = 0·1$கி. அயனி/லிட்டர் ஆக இருக்கையில் Cu^{++}/Cu என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கண்டறிய வேண்டும். அதன் மதிப்பு,

$$E = 0·34 + \frac{0·058}{2} \log 0·1 \approx 0·31 \text{ V}$$

$2H^+/H_2$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தின் மதிப்பு, $[H^+] = 1$ என்ற சூழ்நிலையில் பூஜ்யமாகும். இருப்பினும், மின்பகுப்பு நடக்கும் பொழுது, எதிர் மின்முனையின் மீது செம்பு படிந்திருப்பதால், செம்பின்மேல் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்த மதிப்பைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். இம் மிகை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு —0·58 V (மின் அடர்த்தியின் மதிப்பு 0·1 A/செ. மீ^{2}) ஆகும். ஆகவே, எதிர் மின்முனை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு —0·58 V ஆக இருப்பின் ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுவதையும் + 0·30 V ஆக இருப்பின் செம்பு வெளியேறுவதையும் குறிக்கின்றன். ஆகையால், அமிலக் கரைசல், செம்பு வெளியேறிப் படிவதில் குறுக்கிடாது. செம்பு அயனியின் அடர்வு – 0·58 V அளவுக்கு மின்னழுத்தம் குறைந்த பிறகுதான் ஹைட்ரஜன் வெளியேறத் தொடங்கும். கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து இந்த அடர்வின் மதிப்பைக் காணலாம்.

$$-0·58 = 0·34 + \frac{0·058}{2} \log [Cu^{++}]$$

ஆகவே,

$$\log [Cu^{++}] = -\frac{(0·34 + 0·58)2}{0·058} = -31·7$$

மேலும்,

$[Cu^{++}] = 10^{-31·7} = 2 \times 10^{-32}$ கி. அயனி /லிட்டர்

ஆகவே, செம்பு அயனிகள் முழுவதும் வெளியேறிப் படியும் வரை ஹைட்ரஜன் அயனிகள் வெளியேறா எனத் தெரிகிறது.

$CuSO_4$ கரைசலுக்குப் பதிலாக, $CdSO_4$ கரைசலை எடுத்துக் கொண்டால், Cd^{++}/Cd என்ற அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் எதிர்க்குறியுடனிருப்பதால், ($E_0 = -0·40$ V), முதலில் எடுத்தவுடன் பார்ப்பதற்கு மின்பகுப்புச் செய்யும் பொழுது ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுமெனத் தோன்றும். இருப்பினும், காட்மியத்தின் மேலுள்ள ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தமான — 0·7 V ஐயும் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். ஆகவே, காட்மியத்தின் மின்னழுத்தம் எதிர்க்

குறியுடனிருப்பினும், அமிலக் கரைசலிலிருந்து அதை வெளியேற்றிப் படியவைக்கலாம். சோதனை இதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

நாகத்தின் கூடுதலான ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தின் (—0·75 V) காரணமாக, அமிலக் கரைசலிலும்கூட நாகத்தை (E_0 = — 0·76 V) வெளியேற்றிப் படியவைக்கலாம். இருப்பினும், H^+ அயனி அடர்வு கணிசமான அளவு உள்ள கரைசலில் நாகம் அரைகுறையாகத்தான் படியும். அமிலத்தின் அடர்வைக் குறைத்தாலும் அல்லது அதைவிட மேலாக, எளிதில் மின்பகு அமிலத்திற்குப் பதிலாக எளிதில் மின்பகா அமிலத்தைப் பயன்படுத்தினாலும், நாகம் அனேகமாக முழுவதும் வெளியேறிப்படியும், எடுத்துக்காட்டாக, CH_3COOH + CH_3COONa கொண்ட தாங்கல் கரைசலின் pH அளவு 6 ஆகையால், நாகத்தை இக் கரைசலில் அளவிடுகையில் நல்ல முடிவு கிடைக்கும். அதாவது, கரைசலின் H^+ அயனியின் அடர்வு 10^{-6} கி. அயனி/லிட்டர் இருக்கும்பொழுது, இச் சூழ்நிலைகளில் $2H^+/H_2$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தினளவு வருமாறு:

$$E = 0 + 0{\cdot}058 \log 10^{-6} \approx -0{\cdot}35 \text{ V}$$ ஆகும்.

நாகத்தை அடிக்கடி, காரம் அல்லது அமோனியக் கரைசலில் அளவிடுவது வழக்கம். காரம் உள்ளமையால் ஏற்பட்ட H^+ அயனி அடர்வுக் குறைவு. $2H^+/H_2$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பை வெகுவாகக் குறைக்கும். ஆகவே, pH மதிப்பு 14 ஆக உள்ள பொழுது அதன் மதிப்பாவது,

$$E = 0 + \frac{0{\cdot}058}{1} \log 10^{-14} = -0{\cdot}81 \text{ V}$$

மேலும், காரக் கரைசலில், ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தத்தின் அளவு கூடுதலாகும். இருப்பினும், குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் பெரும்பான்மையான Zn^{++} அயனிகள் ZnO_2^{--} நேர் அயனிகளாகவும் (எளிதில் மின்பகு காரம் உபரியாகவுள்ள பொழுது) அல்லது $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ எதிர் அயனிகளாகவும் (அமோனியக் கரைசலில்) Zn^{++}/Zn என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்புக் குறைதலும் இத்துடன் சேர்ந்துகொள்ளும்.

எதிர்த்துச் செயல்படும் வினைவுகளை அளவிட்டுப் பார்ப்பது மிகவும் சிக்கலான பிரச்சினையாகும். அதைச் செய்வதற்கு, அணைவுகளின் பிரிகை மாறிலிகளைப்பற்றியும், பற்பல pH மதிப்புகளில் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்த மதிப்புகளைப்பற்றியும் தெரிய வேண்டியது அவசியமாகும். இருப்பினும், நடைமுறையில்

கரைசல்களில் அமோனிய, சயனைடு, ஆக்ஸலேட்டு மற்ற பிற அணைவுகளைக் கொண்ட நாகம், நிக்கல் போன்ற உலோகங்களை மின்பகுப்பு முறையில் அளவிடலாமென்றும், அதில் நல்ல முடிவுகள் கிடைக்குமென்றும் தெரிகிறது. அரிதிற்கரையும் ஹைட்ராக்சைடைக் கொடுக்கும் உலோகத்தைக் காரக் கரைசலில் மின்பகுப்பு முறையில் படியவைக்கவேண்டுமானால் எப்பொழுதும் இம் முறையைத்தான் கையாளவேண்டும். H^+ அயனி அடர்வைக் குறைத்து, அதனால், $2H^+/H_2$ என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தத்தைக் குறைப்பதோடுகூட மின்பகுப்பு நடந்து கொண்டிருக்கையில், ஹைட்ரஜன் வெளியேறுவதைத் தடுப்பதற்கும் மற்றொரு முறை மின்பகுப்பில் ரசத்தை எதிர்மின்முனையாகப் பயன்படுத்துவதாகும். ரசத்தின் மேலுள்ள ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னேற்றத்தினளவு குறிப்பாகக் கூடுதலான அளவாகும் (சுமாராக -1 V). ஆகையால், பாதரச எதிர்மின்முனையைப் பயன்படுத்தினால், ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுவதால் பிளாட்டின மின்முனையின்மேல் படியவைக்க முடியாத பல உலோகங்களை அளவறி முறையில் படியவைக்கலாம். ரசத்துடன் பல உலோகங்கள் ரசக் கலவை உண்டாக்குவது, ரசத்தை எதிர் மின்முனையாகப் பயன்படுத்துவதிலுள்ள மற்றொரு நன்மையாகும். ரசக்கலவை என்பது, இவ் வுலோகங்கள் ரசத்தில் கரைந்துள்ள நீர்த்த கரைசல்கள் ஆகையால், மற்ற சுத்தமான நிலையிலுள்ள உலோகங்களைவிடக் குறைவான அளவுதான் கரைகின்றன; அல்லது ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகின்றன. அதாவது, இவ் வுலோகங்கள் எளிதில் வேதி மாற்றமடையாத உலோகங்களைப் போல் செயல்படுகின்றன. இக் காரணத்தால் கார உலோகங்களைக்கூட, ரசம் எதிர் மின்முனையில் வெளியேற்றலாம் (குறைந்த H^+ அயனி அடர்வு நிலையில்) Fe^{+++} அயனிகளைப் பிரித்தெடுப்பதற்கும், Al^{+++}, Ti^{++++} அயனிகளைப் பிரித்தெடுப்பதற்கும் ரச எதிர்மின்முனை மிகவும் ஏற்றதாகும்.

134. மின்பகுப்பில் மின் அடர்த்தியின் முக்கியத்துவம் முடுக்கிவிடப்பட்ட மின்பகுப்பு (Significance of Current Density in Electrolysis–Accelerated Electrolysis)

மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, மின் அடர்த்தி மற்றும் மின்னழுத்தம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். ஓமின் விதிப்படி மின்னாற்றலின் வலிவு (I), செலுத்தப்படும் மின்னழுத்தமான (E) க்கு நேர் விகித சமமாகவும் (R) என்னும் மின்தடைக்கு எதிர்விகித சமமாகவும் உள்ளது. இருப்பினும், மின்பகு பொருள் கரைசல்களில், தளவிளைவு மின்னழுத்தத்தையும் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். இது

மின்னோற்றலுக்கு எதிர்த்திசையில் செயல்படுவதால், மின்னோற்றலைக் கணக்கிடுகையில் செலுத்தப்படும் மின்னழுத்தத்திலிருந்து இதைக் கழித்துவிடவேண்டும். தளவிளைவு மின்னழுத்தத்தின் மதிப்புக் குறிப்பிட்ட மின்பகு பொருளுக்குப் பிரிகை மின்னழுத்தத்தின் (Ed) மதிப்புக்குச் சமமாகையால், இங்கு ஓமின் விதியைக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டின்மூலம் எழுதலாம்.

$$I = \frac{E - E_d}{R} \qquad (1)$$

மின்பகுப்பு முறையில் மின்னோற்றலின் மொத்த மதிப்பை விட மின் அடர்த்திதான் முக்கியமென்பதைக் கவனிக்க வேண்டும். மின் அடர்த்தி என்பது, குறிப்பிட்ட தனிமம் வெளியாகும். மின்னோட்டத்திற்கும் (ஆம்பியரில்) மின்முனையின் பரப்பளவுக்கும்) (செ.மீ^{2}) உள்ள விகித சமமாகும். எடுத்துக் காட்டாக, மின்னோற்றலின் அளவு 1·0 A ஆகவும், எதிர்மின் முனையின் பரப்பளவு 100 செ.மீ^{2} ஆகவும் இருந்தால், எதிர்மின் முனை மின் அடர்த்தியினளவு $\frac{1{\cdot}0}{100} = 0{\cdot}01$ A/செ.மீ^{2} ஆகும். மின் அடர்த்தியைக் கணக்கிட, எதிர் மின்முனையின் பரப்பளவு தெரிந்திருக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. மின்முனை நீள்சதுரமான தகடாயிருப்பினும், காலி, உருளையாயிருப்பினும், அதன் பரப்பளவு நீள்சதுரத்தின் பரப்பளவைப்போல் இரண்டு மடங்கு எனவும், உருளையின் வளைந்த பரப்பின் பரப்பளவைப்போல் இரண்டு மடங்கு எனவும் தெரியும். கம்பிவலை மின்முனையின் பரப்பளவை, நடைமுறையில் திடப்பொருளாலான மின்முனை எனக் கொண்டு கணக்கிட்டுவிடலாம். வலைக்கம்பி மின்முனைகள் பொதுவாக, 10 செ.மீ நீளம்; 5 செ.மீ. அகலமுள்ள கம்பி வலைகளை மடித்துச் செய்வது வழக்கம். அப்படிப்பட்ட மின்முனையின் பரப்பளவை 100 செ.மீ^{2} எனக் கொள்ளலாம். கம்பிவலை மின்முனையின் பரப்பளவைக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டின் துணை கொண்டு துல்லியமாகக் கணக்கிடலாம்.

$$S = 2\pi dlb\sqrt{n}$$

இங்கு d என்பது, கம்பியின் கனத்தையும், l என்பது, வலையின் நீளத்தையும், b என்பது, வலையின் அகலத்தையும். n என்பது, ஒரு சதுர செ.மீட்டரில் எத்தனை முறை கம்பி, பின்னப்பட்டிருக்கிறதோ அந்த எண்ணையும் குறிக்கின்றன.

எவ்வளவுக்கெவ்வளவு மின் அடர்த்தி உயர்ந்துள்ளதோ, அவ்வளவுக்கவ்வளவு அதிமாக உலோகம் அலகு அளவு நேரத்தில் மின் முனைப்பரப்பில் படியும். மேலும் வேகமாக மின்பகுப்பு

முடிவடையும். மின் அடர்த்தியின் அளவு மிக உயர்ந்திருந்தால், படியும் உலோகம் கெட்டியாக இல்லாமல் உதிர்ந்து எடைக் குறைவு ஏற்படுவதால் பிழையுண்டாகுமென்பதையும் மனத்திலிருத்தவேண்டும். மேலும், இப் படிவங்களின் பரப்பளவு மிகவும் அதிகமாகையால், வாயு மண்டல ஆக்ஸிஜனால் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டுவிடும். இது பகுப்பாய்வில் புகுந்துவிடுதல் மற்றொரு பிழையாகும். உலோகப்படிவு, பஞ்சுபோல் அமைந்திருக்கக் காரணம் வருமாறு; உயர்ந்த மின் அடர்த்தியில், கரைசலிலிருந்து எதிர்மின்முனைக்கு எட்டக்கூடிய அளவுக்குமேல் அலகு அளவு நேரத்தில் எதிர்மின்முனையில் அயனிகள் மின்னிறக்கப்படுவதாகும். ஆகையால், எதிர்மின்முனையைச் சுற்றி இவ்வெதிர் அயனிகளின் அடர்வு மிகமிகக் குறைந்து, H^+ அயனிகள் மின்னிறக்கமடையத் தொடங்குகின்றன[1]. எதிர்மின்முனைப் பரப்பில் ஹைட்ரஜன் வாயுக் குமிழ்கள் அடைத்துக் கொள்வதால், மேலும் உலோகம் படிவது உறுதியற்ற வகையில் அமையும். ஆகவே, படிந்துள்ள உலோகத்தில் நிறைய துளைகள் உண்டாகிச் சரியாகப் படியாமல் தளர்ந்த நிலையில் இருக்கும்.

குறைந்த மின் அடர்த்தியில், எதிர்மின்முனையைச் சுற்றிக் குறைவுபடும் அயனி அடர்வைக் கரைசலின் பிற பாகங்களிலிருந்து ஊடுருவி வரும் அயனிகள் நிறைத்துவிடும். அக் காரணத்தால், எதிர்மின்முனையில் உருவாகும் ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க அமைப்பின் மின்னழுத்தம், எடுத்துக்காட்டாக Cu^{++}/Cu என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் செம்பு படிந்து முடியும்வரை அனேகமாகத் தொடர்ந்து தேவைப்படும் நிலையிலேயே நிறுத்தப்படுகிறது. இவ் வகையில் ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுவது தடுக்கப்பட்டு, எதிர்மின்முனையின்மேல் பிரகாசமானதும் அழுத்தமானதுமான செம்புப் படிவம் உண்டாகிறது. இப் படிவம் நன்கு அழுத்தமாகப் படிந்திருப்பதால், குறைந்த பரப்பளவுடையதாயுள்ளது. ஆகவே, ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால் ஏற்படும் இழப்பினால் உண்டாகும் பிழை தவிர்க்கப்பட்டுத் துல்லியமான முடிவை அளவீட்டில் அடையலாம்.

ஆகவே, அயனிகள் ஊடுருவிவருவது மெதுவாக நடக்குமாகையால், நல்ல அழுத்தமான படிவு உண்டாகவேண்டுமானால், மின்பகுப்பைக் குறைந்த மின் அடர்த்தி நிலையில் செயல்படுத்தவேண்டும். ஆகையால், 1886ஆம் ஆண்டிலேயே, *N* குளோ

1 எடுத்துக்காட்டாக, சென்ற பிரிவில் காட்டியபடி, எதிர்மின்முனையைச் சுற்றி Cu^{++} அயனிகளின் அடர்வு 2×10^{-33} கி. அயனி/லிட்டர் அளவுக்குக் குறைந்தால், Cu^{++}/Cu என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தம் செம்பு பூசிய எதிர்மின்முனையின்மேல் H^+ அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப்படும் மின்னழுத்தமான (—0·58 V) அளவுக்குக் குறைந்து, ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறத் தொடங்கும்.

புக்கோவ் என்னும் விஞ்ஞானி, கையாண்ட முறையான மின்பகு பொருள் கரைசலை விடாது கிண்டிவிடுதல், இச் சிக்கலைத் தீர்க்க மிக்க எளிய வழியாகும். மின்பகுபொருள் கரைசலை நன்கு கிண்டி விட்டுக்கொண்டே இருந்தால், கணிசமான அளவு உயர்ந்த மின் அடர்த்தி நிலையில் செயல்படுத்தலாம். அதனால் ஆய்வும் சீக்கிரத்தில் முடிவடையும்.

கிண்டி விடுதலைப் பல வழிகளில் செய்யலாம். எடுத்துக் காட்டாக, ஒரு கண்ணாடிக் குழாய் வழியாகக் கரைசலில் வேதி வினை புரியாத வாயுவைச் செலுத்தலாம். கரைசலைச் சமச் சீரற்ற முறையில் சூடிட்டாலும் ஓர் அளவு கலங்கல் உண்டாகும். சூடு காட்டும் புன்சன் அடுப்பைப் பாத்திரத்தின் அடியில் ஒரு ஓரத்தில் காட்டினால், சலன முறையில் சூடு பரவும் பொழுது திரவம் கலங்கும். கரைசலின் வெப்பநிலையைக் கூட்டுவதனால், ஊடுருவிச் செல்லும் வேகமும் அதிகமாகும். மேலும், வெப்பநிலை கூடுவதால் கரைசலின் பாகுத் தன்மை குறையும். அக் காரணத் தால், அயனிகள் இங்குமங்கும் அலைவதற்குள்ள எதிர்ப்பும் குறையும். அதனால் மின்பகுப்பு உண்டாகும் சூழ்நிலை உண்டாகும். மேலும், நன்றாகக் கலக்குவதற்கு, மின்மோட்டாரால் தானே இயங்கும் கலக்கிகளைக் கொண்டு செயல்படுத்தலாம். அனேக மாக, இரண்டில் ஒரு மின்முனையைக் கலக்கியாகப் பயன்படுத் துவதுண்டு. எடுத்துக்காட்டாக N. குளாபுக்கோவ் என்பவர், நெளித்துவிடப்பட்டதும் சுழன்றுகொண்டிருப்பதுமான நேர் மின்முனையைப் பயன்படுத்தினார். மாறாக, சுழன்று கொண் டிருக்கும் எதிர் மின்முனையையும் பயன்படுத்தலாம். பிளாட் டினக் கம்பியைச் சட்டமாகக்கொண்டு, அதன்மேல் பிளாட்டின வலைக்கம்பியால் உருளையாகச் சுற்றியுள்ள வடிவில் இம் மின்முனை அமைந்திருக்கும். நேர் மின்முனையும் இதே போன்ற ஒரு பிளாட்டின உருளைதான். ஆனால், அதன் விட்டம் சற்றுப் பெரிதாகவும் மற்ற உருளைக்கு வெளியே ஒரே மையத்தைக் கொண்டும் அமைந்திருக்கும். சில வேளைகளில் மின்காந்தத் தைப் பயன்படுத்தியும் கலக்கியை இயக்கலாம். மின்பகுபொரு ளைக் கொண்ட குவளையின்மேல் ஒரு கம்பியைச் சுற்றி, நேர் மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தவேண்டும். கம்பியில் வலிமை பொருந்திய மின்காந்தப் புலம் உண்டாகி மின்பகுபொருள் நன்றாகக் கலங்கும்படி செய்யும். கரைசலுக்குள் அமிழ்ந்திருக்கும் மின்காந்தக் கலக்கிகளும் பயன்படுகின்றன.

XXIIஆவது பட்டியலில் கொடுத்திருக்கும் விவரத்தைப் பார்த்தால், தானே இயங்கும் கலக்கியால் மின்பகுப்பு எந்த அளவுக்கு வேகமாக நடக்கிறது என்பதைக் காணலாம்.

அட்டவணை 22

மின்எடையறி பகுப்பாய்வுகளில் கரைசலைக் கலக்குவதால் உண்டாகும் முறை

அளவிடப் படும் உலோகம்	கரைசல்	அசையாது நிற்கும் மின்முனை		வேகமாக நகரும் மின்முனை	
		படிந்த உலோகத் தினளவு (கிராம்களில்)	குறைந்த பட்சப் படியும் நேரம் (மணிகளில்)	படிந்த உலோகத் தினளவு (கிராம்களில்)	குறைந்த பட்சப் படியும் நேரம் (மணிகளில்)
Cu	அமிலம்	0·25	1 1/3	0·3	10
Ni	அமோனிய	0·25	3/4	0·2	20
Zn	காரம் (NaOH)	0·25	3	0·4	15

மின் அளவறி பகுப்பாய்வுக்கு வேண்டிய தகுதிகளையுடைய உலோகப் படிவுகள் உண்டாவதைத் தொடர்ந்து, உலோகங்களின் அணைவுச் சேர்மங்களை மின்பகுப்பில் பயன்படுத்துவதன் முக்கியத்துவத்தை நாம் கண்டு கொள்ளலாம். நடைமுறையில் பார்க்கும்பொழுது சாதாரண உப்புகளை மின்பகுப்புச் செய்யும் பொழுது கிடைப்பதைவிட, அணைவுச் சேர்மங்களை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது சமச் சீரானதும் அழுத்தமானதுமான எதிர் மின்முனைப் படிவுகள் கிடைக்கின்றன. இம் முடிவைக் கீழ்க்கண்ட படி விளக்கலாம். மின்னோட்டம் எப்பொழுதும் குறுகிய வழியாகத்தான் பாய்ந்து செல்லும். அதாவது, எந்த வழியில் குறைந்த தடையுள்ளதோ, அந்த வழியாக, கீழே கொடுக்கப் போகும் விளைவு, சாதாரண உப்பை மின்பகுப்புச் செய்யும் பொழுது அனேகமாக உண்டாகும். இங்கு உலோக அயனிகளின் அடர்வு உயர்ந்தும், ஊடுருவுதலாலும் வெளியிலிருந்து செலுத்தப் படும் மின்னழுத்தத்தாலும் அனேகமாக மாறுமலுல் இருக்கும் (மின் அடர்த்தி அதிகமாக இல்லாதபொழுது). முதன்முதலில் எதிர் மின்முனைப் பரப்பின்மேல் படியும் உலோகப் படிகங்கள் நீட்டிக் கொண்டிருக்கக்கூடும். மேலும் படியக்கூடிய உலோகம் அதன்மேல் படியும் (ஏனெனில் நேர்மின்முனையிலிருந்து இந்த இடம் அண்மையில் உள்ளது). இக் காரணத்தால் நேர்மின் முனைப்பக்கம் நீட்டிக் கொண்டிருக்கும் குச்சிகளைப் போன்று வளரும். இவ் வகையான குச்சிகள் எதிர்மின்முனையில் அழுத்த மாகப் பிடித்துக் கொள்ளாமல் நொறுங்கி விழுந்துவிடும்.

இதற்கு மாறாக, அணைவு உப்புகளை மின்பகுப்புச் செய்யும் பொழுது, உலோக அயனிகளின் அடர்வு மிகமிகக் குறைவு இழப்பைப் பொதுவாக ஊடுருவலால் சரிக்கட்டமுடியும். மின்

ஞற்றலின் உதவி கொண்டு அன்று. ஏனெனில், பெரும்பான்மை வேளைகளில் அளவிடப்படவேண்டிய உலோகம் அணைவு அயனிகளில் உள்ளதால், மின்பகுப்பு நடக்கையில் நேர் மின்முனையை நோக்கி நகரும். அதனுல், உலோகப் படிவு ஏற்பட்டுள்ள எதிர் மின்முனைப் பரப்பைச்சுற்றி எதிர் அயனிகளின் அடர்வு குறைந்து விடும். ஆகையால், எதிர் மின்முனையின் இதரப் பரப்பில் எதிர் அயனிகள் மின்னிறக்கமடைகின்றன. இவ் விடங்களில் ஒப்பிடும் பொழுது எதிர் அயனிகளின் அடர்வு கூடுதலாக இருப்பதால், இம் முடிவு உண்டாகிறது. ஒன்றின்மேல் ஒன்ருகப் படிந்து நீண்ட குச்சி உண்டாவதில்லை. அதனுல், படிவது சமச்சீராக, எதிர்மின் முனைப் பரப்பு முழுவதும் நடக்கும். புடிவு அழுத்தமாகவும் ஒரே அளவாகவும் இருக்கும். இக் காரணத்தாலும், 132 ஆவது பிரிவில் கூறிய காரணத்தாலும், மின் அளவறி பகுப்பாய்வில் உலோகங்களின் அணைவு உப்புகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

132. காப்பர்சல்ஃபேட்டு கரைசலிலுள்ள செம்பை அளவிடல் (Determination of Copper in Sulphate Solution)

மின்பகுப்பு முறையில், அமிலம் அல்லது அமோனியக் கரைசலில் செம்பை அளவிடலாம். நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலிலிருந்து செம்பைப் படியவிட்டால் நல்ல துல்லியமான முடிவு கிடைக்கும். ஏனெனில், நைட்ரிக் அமிலம் தளவிளைவு நீக்கியாகச் செயல்பட்டு, எதிர்மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேருமல் தடுக்கும். இவ் வமிலம் உடனிருக்கையில் NO_3^- அயனிகள் எதிர் மின்முனையில் NH_4^+ அயனிகளாக ஆக்ஸிஜனிறக்கமடைகின்றன. இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

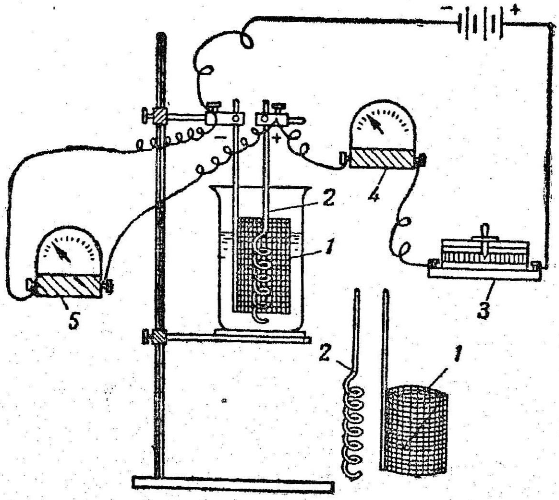
$$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$$

H+ அயனிகளை H_2 மூலக்கூறுகளாக மாற்றுவதற்குத் தேவையான மின்னழுத்தத்தைவிடக் குறைவாகவே இந்த மாற்றத்துக்குத் தேவைப்படும்.

இருப்பினும், இந்த மின்பகுப்பு நீண்ட நேரம் (6–8 மணி) நடக்கும் ஆகையால், மேலான திட்பமுள்ள முடிவு தேவையில்லையென்ருல், சிறிது HNO_3 ஐத் தளவிளைவு நீக்கியாகச் சேர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலைப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். நைட்ரிக் அமிலம், நைட்ரஸ் அமிலம் சிறிதும் கலவாததாக இருத்தல் வேண்டும். அப்படி இருந்தால் செம்பு படிவது தடைப்படுவதோடல்லாமல் CuO படியவும் தொடங்கும். முதலில் நைட்ரிக் அமிலத்தைக் கொதிக்கவைத்தும் அல்லது சிறிதளவு யூரியாவைச் சேர்த்தும் நைட்ரஸ் அமிலத்தை விலக்கலாம்.

கரைசலின் அமிலத்துவம் செம்பைப் படியவைப்பதற்கு மிகவும் முக்கியமானதாகும். சுமாராக 0·2 *N* அடர்வுள்ள H_2SO_4 கரைசல் நல்ல முடிவைக் கொடுக்கும். குறைந்த அமில நிலையில் நேர் மின்முனையில் உண்டாகும். ஆக்ஸிஜன், ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்துவிடுவதால், செம்பு கறுநிறமுள்ள காப்பர் ஆக்சைடாகப் படியும். இக் காரணத்தால் முடிவு பிழைபடும். மாருக, மிக உயர்ந்த அமில அடர்வுக் கரைசலில், செம்பு மிக மெதுவாகப் படியும். கரைசலைச் சுமார் 50°–70° செ. வெப்பநிலைக்குச் சூடுகாட்டினுல் மின்பகுப்பு வேகமாக நடக்கும்.

மின்பகுப்புச் செய்வதற்கு முன்னுல் கருவியை ஒன்று கூட்ட வேண்டும்.



படம் 73. மின் எடையறி முறைப் பகுப்பாய்வுக் கருவியும் அதன் தனிமத்தின் உறுப்புகளும் (1) பிளாட்டினக கம்பிகளை (எதிர் மின்முனை) (2) பிளாட்டினச் சுருள் கமபி (நேர்மின்முனை); (3) மின்தடைமாற்றி; (4) அம்மீட்டர்; (5) வோல்ட் மானி.

கருவியைத் தயாரித்தல்: 73ஆவது படத்தில் மின்பகுப்பு செய்யவேண்டிய கருவி காட்டப்பட்டுள்ளது. 1 எனக் குறிப்பிடப் படும் எதிர் மின்முனை பிளாட்டினக் கம்பி வலையாலானது. இது மொத்தமான பிளாட்டினக் கம்பியுடன் பொருத்தப்பட்டுள்ளது. நேர்மின்முனை 2 எனக் குறிக்கப்பட்டுள்ள பிளாட்டினச் சுருள் கம்பியாகும். கருவியை ஒன்று கூட்டும்பொழுது மின்முனைகளைப் பாதுகாப்பாகவும் எச்சரிக்கையுடனும் கையாளவேண்டும். வேலை செய்யக்கூடிய மின்முனைகளைக் கையால் தொடக்கூடாது.

ஏனெனில், கையிலுள்ள எண்ணெய்ப்பசை மின்முனைகளில் ஒட்டிக் கொண்டால், அதன்மேல் செம்பு எளிதில் படியாது. இக் காரணத்தால் பரப்பில் பிற இடங்களில் மின் அடர்த்தி உயர்ந்துவிடும், மின் முனைகளுடன் பொருத்தப்பட்டுள்ள கம்பிகளின் உச்சிப்பாகத்தைத் தொட்டுக் கையாளவேண்டும். மின் சுற்றில் கம்பிகளைப் பொருத்தும்பொழுது மிகவும் அழுத்தமாகத் திருகக்கூடாது.

கருவியை ஒன்று சேர்ப்பதற்கு முன்னால், மின்முனைகளை நன்கு சுத்தம் செய்யவேண்டும். முன்னர்ப் படிந்த உலோகப் படிவு நன்றாகக் கரையும்படி, பிளாட்டின மின் முனைகளைச் சிறிது நேரம் 1:1 நைட்ரிக் அமிலத்தில் அமிழ்த்திவைத்துச் சூடு காட்டிப் பிற மாசுகளையும் விலக்கவேண்டும். பிறகு, HNO_3 கரைசலிலிருந்து மின்முனைகளை வெளியிலெடுத்துத் திரவத்தை முழுவதும் வடிகட்டிப் பிறகு குழாய் நீரில் கழுவி, இறுதியில் காய்ச்சி வடித்த நீரில் கழுவவேண்டும். HNO_3 கரைசலைக் கொட்டிவிடாமல் திரும்பத்திரும்பப் பயன்படுத்தலாம்.

நேர்மின்முனைத் தயாரிப்பு முடிந்தது. எதிர்மின்முனையை நிறுப்பதற்கு முன்பு, அதை நன்கு உலரவைக்கவேண்டும். உலர்த்துதலைத் துரிதப்படுத்தி எதிர்மின்முனையை முதலில் ஆல்க்கஹாலில் அமிழ்த்திப் பிறகு ஈத்தைல் ஈத்தரில் அமிழ்த்தி எடுக்கவும் (ஈத்தர் திடீரெனப் பற்றிக்கொள்ளும் இயல்புடையதாகையால் எச்சரிக்கையுடன் கையாளவும்). ஈத்தர் எளிதில் ஆவியாகும் திரவமாகையால், அதைப் போக்குவதற்குப் பிளாட்டின மின்முனையை மின் அடுப்பின்மேல் சற்று நேரம் பிடித்துக்கொண்டிருந்தால் போதும்[1]. எதிர்மின்முனையை நிறுக்கும் அறைக்குக் கொண்டுசென்று 2–3 நிமிடங்கள் பொறுத்திருந்து துல்லியமாக நிறுக்கவும்.

மின்னாற்றல் கிடைக்க வசதியானது காரீய மின் சேமக்கலமாகும். இதன் மின்னழுத்த அளவு 2 V ஆகும். பிற மூலங்களிலிருந்தும் மின்னாற்றலைப் பெறலாம். மற்ற மூலங்களாவன: கார மின்கல அடுக்குகள், நேர்மின்னாற்றல் ஆகியவற்றைப் பயன்படுத்தும்பொழுது, 3 எனக் குறித்துள்ள மின்தடை மாற்றியுடனும், 5 என்னும் வோல்ட் அளவுமானியுடனும் இணைத்து, மின்னழுத்தத்தைச் சுமாராக 2 V அளவில் வைக்கவேண்டும்.

1 எதிர்மின்முனையைக் காய்ச்சி வடித்த நீரில் கழுவிய பிறகு, அதை ஆல்க்கஹாலில்தான் கழுவவேண்டும். அப்படியானால் உலர்வதற்கு நீண்ட நேரம் ஆகலாம். உலர்த்தியைப் பயன்படுத்தவேண்டும். ஆல்க்கஹாலையும், ஈத்தரையும் நன்கு மூடியுள்ள சீசாக்களில் அடைத்துவைக்கவும். [illegible] மீண்டும் அவற்றைப் பயன்படுத்தலாம்.

மாற்று மின்னோட்டத்தையும் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், இங்கு ஒரு திருத்தியையும் பயன்படுத்தவேண்டும் (எடுத்துக்காட்டாக, ஸெலீனியம் அல்லது காப்பர் ஆக்சைடு வகை). வழக்கமான எதிர் மின்முனைப் பரப்பளவும் (சுமாராக 100 செ. மீ^{2}), கீழே குறிப்பிட்ட அளவு வினைப்பொருள்களும், சுமாராக 2V மின்னழுத்தமும் பயன்படுத்தப்பட்டால், இவ் வாய்வுக்குத் தேவையான மின்அடர்த்தி கிடைக்கும்.

வழிமுறை : மின்முனைகளைத் தயார் செய்தபிறகு, மேலே கூறியபடி கருவியை அமைத்து, சுமார் 150 மி.லி. அளவுள்ள குவளையை நன்கு கழுவி அதில் $CuSO_4$ கரைசலை ஊற்றவும். $CuSO_4$ கரைசலில் சுமாராக 0·1 கி. செம்பு இருக்கவேண்டும். 7–8 மி.லி. 2 *N* நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து, 3 மி.லி. நீர்த்த (1:4) H_2SO_4 கரைசலைச் சேர்க்கவும். கரைசலுடன் குவளையை ஒரு தாங்கியில் பொருத்தியுள்ள வளையத்தின்மேல் வைக்கவும்.

நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட வலைக்கம்பி, எதிர்மின் முனையைச் சீராகக் குவளையிலுள்ள திரவத்தில் அமிழ்த்திக் குவளையின் அடியில் படாமல், தாங்கியில் பொருத்தவும். குவளையின் ஓரத்திலும் படாமல் சுற்றுப்புறம் எங்கும் சமதூரத்தில் ஓரம் அமையும்படி பொருத்தவேண்டும். பிளாட்டினச் சுருள் கம்பியை (நேர்மின் முனை) வேறொரு பொருத்தியில் வைத்து, வலைக்கம்பி எதிர்மின் முனைக்கு நடுவில் இக் கம்பி இருக்கும்படி பொருத்தவும். இது மிகவும் முக்கியம். இல்லாவிட்டால், நேர் மின்முனைக்குச் சமீபமாகவுள்ள எதிர்மின்முனைப் பாகத்தில் செம்பு படிந்துவிடும். அப் பாகங்களில் மின்அடர்த்தி மற்றப் பாகங்களைவிட உயர்ந்திருக்குமாகையால், பஞ்சு போன்றதும் உறுதியற்றதுமான படிவு ஏற்பட்டுவிடும். சுருள் கம்பியின் கீழ்முனை, வலைக்கம்பி உருளையின் கீழ்மட்டத்துக்குச் சற்றுக் கீழேயும், குவளையின் அடிப்பாகத்துக்குச் சற்று மேலேயும் அமைந்திருக்கவேண்டும்.

மின்முனைகளைப் பொருத்திய பிறகு, குவளையிலுள்ள கரைசல், கம்பிவலை மின்முனையின் மேல்மட்டத்திலிருந்து சுமார், 1 செ. மீ. அளவு அடியில் வரும்வரை காய்ச்சி வடித்த நீரைவிட்டு விளாவவும்.

இரண்டு சமதுண்டுகளாக வெட்டிய கடிகாரக் கண்ணாடியைக் கொண்டு, குவளையை மூடிப், பிறகு எதிர் மின்முனையையும் நேர்மின் முனையையும் பொருத்தமான மின்கல முனைகளுடன் கம்பியினால் பொருத்தி, மின்னழுத்தத்தின் அளவைச் சரிபார்த்து. மின்தடைமாற்றியைக் கொண்டு சரியாக அமைக்

கவும். மின்முனைகளையும் மின்கலத்தின் முனைகளையும் பொருத்தும் கம்பியை நன்றாகத் துடைத்து அழுத்தமாகப் பிடிப்பு உண்டாகும்படி பொருத்தவேண்டும்.

பகுப்பாய்வை வேகப்படுத்துவதற்குக் கரைசலைச் (50–70°) சிறு சுடரின்மேல் சூடுகாட்டவும். சுடரை நடுமத்தியில் காட்டாமல் ஓர் ஓரத்தில் காட்டவும். இதனால், கரைசல் கலங்கிச் சமச்சீராகும்.

கரைசல் முற்றிலும் நிறமாற்றதாகும்வரை மின்பகுப்பைத் தொடர்ந்து (வழக்கமாகச் சுமார் ஒரு மணி நேரம் ஆகும்) செம்பு முழுவதும் படிந்துவிட்டதா எனச் சோதித்தறியவும். இதைச் செய்வதற்குக் குவளையில் கரைசல் மட்டம் சுமார் 2–3மி.மீ உயரும்வரை சிறிது நீரைச் சேர்த்து (கடிகாரக் கண்ணாடியின் அடிப் பாகத்தைக் கழுவிக் குவளையில் விடவேண்டும்) மின்பகுப்பை மீண்டும் சுமார் 10 நிமிடங்களுக்குத் தொடரவும். புதிதாகக் கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்ட பாகத்தில் தங்கநிறச் சாயலில் செம்பு படிவு உண்டாகவில்லையெனில், கரைசலில் ஒரு துளியைத் தட்டில்விட்டு அதன்மேல் இரண்டு மூன்று துளிகள் சோடியம் அசிட்டேட்டுக் கரைசலையும்[1] ஒரு துளி $K_4Fe(CN)_6$ கரைசலையும் சேர்க்கவும். $Cu_2[Fe[(CN)_6$ உண்டாவதால் செம்பழுப்பு நிறக் கலங்கல் தோன்றுவிடின், செம்பு முழுவதும் படிந்துவிட்டதாகக்கொள்ளலாம். மாறாக, புதிதாக அமிழ்ந்த பாகத்தில் செம்பு படிந்திருப்பது தெரிந்தால், மேலும் நீரைச் சேர்த்து, மின்பகுப்பைத் தொடர்ந்து நடத்தவேண்டும். மீண்டும் செய்யும்பொழுது செம்பு முழுவதும் படிந்துவிட்டதற்குரிய சோதனையில் உறுதி செய்துகொள்ளவும்.

செம்பு முழுவதும் படிந்தபிறகு, விளக்கை அணைத்துவிட்டு மின்முனைகளைக் கழுவவும். மின்னாற்றலை நிறுத்தக்கூடாது. அப்படிச் செய்தால், மின்முனையில் படிந்துள்ள செம்பு சூடான நைட்ரிக் அமிலக் கரைசலில் உடனே கரையத் தொடங்கும்.

மின்முனைகளைக் கழுவுவதற்குப் பல முறைகளைக் கையாளலாம்.

1. மின்முனைகளுடன் பொருந்திய, பொருத்திகளுடன் தாங்கியிலுள்ள கிடக்கை வசமான குச்சியை மேலே தூக்கி[2],

[1] கரைசலிலுள்ள எளிதில் மின்பகு அமிலததை எளிதில் மின்பகா அமிலமாகிய அசட்டிக் அமிலத்தால் இடப்பெயர்ச்சி செய்ய CH_3COONa சேர்க்கப்படுகிறது.

[2] தாங்கி, தகுந்தபடி அமைந்திருந்தால், கரைசதுடன் குவளையைக் கீழிறக்கி அதனிடத்தில் வேறொரு குவளையை வைக்கவும்.

கரைசலுடன் குவளையை நகர்த்தி, காய்ச்சி வடித்த நீரைக் கொண்ட மற்றொரு குவளையை உடனே அந்த இடத்தில் வைக்கவும். இரண்டாவது குவளையை மேலே ஏற்றி, கம்பிவலை நீரில் நன்றாக மூழ்கும்படி வைக்கவும். சுமார் ஒரு நிமிடம் சென்ற பிறகு, இக் குவளையை மாற்றி முன் போலவே காய்ச்சி வடித்த நீருடன் வேறொரு குவளையை வைக்கவும். இவ் விதமாக நீரைச் சுமார் நான்கு தடவை மாற்றி, நேர் மின்முனையில் ஆக்ஸிஜன் வாயு வெளியாவது நிற்கும்வரை செய்யவும். குவளைகளை மாற்றும்பொழுது, மின்முனைகள் வாயு மண்டல ஆக்ஸிஜனுடன் சில விநாடிகளுக்குமேல் படும்படியாக வைக்கக் கூடாது.

2. மேற்குறித்தபடி மின் முனைகளை விலக்கியபிறகு, காலியான குவளையை அவற்றிற்கடியில் உடனே வைத்து ஒரு கழுவு குடுவையிலிருந்து பீச்சாலால் நீரைவிட்டு நன்கு கழுவவும்.

3. எதிர்மின்முனையைத் தொடாமல் குவளையின் அடிவரை செல்லும்படி நீரைக்கொண்டு நிரப்பிய வடிகுழாயை எச்சரிக்கையுடன் அமிழ்த்தி வைக்கவும். அதே வேளையில் கம்பி வலையின் மேல்மட்டம்வரை மின்முனைகள் மூழ்கும்படி நீரைச் சேர்க்கவும். நேர்மின்முனையில் ஆக்ஸிஜன் வாயு வெளியேறுவது நிற்கும் வரை நீரைச் சேர்க்கவும்.

கழுவி முடிந்த பிறகு, கட்டாயமாகக் கழுவி முடிந்த பிறகு தான், மின் சுற்றிலிருந்து மின்னோட்டம் வருவதை நிறுத்தி மின் முனைகளைப் பொறுத்திகளிலிருந்து வெளியே எடுக்கவும். வடிதாளின்மேல் எதிர்மின்முனையை வைத்து நீரை வடியவிட்டு, மின்முனையை ஆல்க்கஹாலையும் பின்னர், ஈத்தரையும் கொண்டு கழுவி, உலர்த்திப் பிறகு நிறுக்கவும். அளவீட்டுக்கு எதிர்மின் முனையை முன்னர்த் தயார் செய்தது போலவே, இப்பொழுதும் இவ் வாய்வுகளை நடத்தவும். மின்பகுப்புக்கு முன்னும் பின்னும் எதிர்மின்முனையின் எடைகளிலுள்ள வேறுபாடுதான் படிந்த செம்பின் எடையாகும். சரியானபடி சோதனை நடத்தியிருந்தால் அரைகுறையாகச் செம்பு ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட CuOவாக கறும் புள்ளிகள் தென்படாமல் அழுத்தமாகவும் தங்கநிறமாகவும் உள்ள செம்புப் படிவு இருக்க வேண்டும். படிவம் கறுமையாகவும் பஞ்சு போலும் இருந்தால், அளவிடுதலை மீண்டும் செய்யவேண்டும்.

அளவீடு முடிந்தவுடன் மின்முனைகளைச் சூடேறிய 1:1 நைட்ரிக் அமிலத்தில் அமிழ்த்திச் செம்பு முற்றிலும் விலகும்படி கழுவவும். பிறகு, குழாய் நீரிலும் கடைசியில் காய்ச்சி வடித்த நீரிலும் கழுவவும்.

136. கரைசலிலுள்ள செம்பையும் நிக்கலையும் பிரித்தெடுத்து அளவிடல் (Separation determination of Copper and Nickel in Solution)

செம்பையும் நிக்கலையும் பிரித்து, அடுத்தடுத்து அளவிடும் முறை, அவற்றின் உப்புகளின் பிரிகை மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாட்டையும் பொருத்தமான, கரைசலின் pH அளவையும் பொறுத்திருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தமான + 0. 34V அளவைக் கொண்ட செம்பு, எதிர் மின்முனையில் நிக்கலைவிட மிக எளிதாக ஆக்ஸிஜனிறக்கமடையும். நிக்கலின் ஆச்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் அளவு $E_0 = -0.25V$ ஆகும். அமிலக் கரைசலில் சுமார் 2 V மின்னழுத்தம் செலுத்தும்பொழுது செம்பு முழுவதும் படிந்துவிடும். ஆனால், நிக்கல் இச் சூழ்நிலைகளில் படிவதில்லை. நிக்கல் முழுவதும் படிவதற்கு (செம்பு படிந்த பிறகு) மின்னழுத்தத்தை 3—4 V அளவுக்கு உயர்த்துவதோடுகூட, கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அடர்வையும் அமோனியாவைச் சேர்த்துக் காரமாக்கிக் குறைக்க வேண்டும். இதனால், நிக்கல் அயனிகள் $[Ni(NH_3)_4]^{++}$ அணைவு எதிர் அயனிகளாக மாறிக் கரைசலில் தங்கிவிடும். Fe^{+++} அயனிகளும் மற்றும் சில அயனிகளும் அமோனியாவுடன் அணைவு உண்டாகாமல், ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவாகி விடுவதால் வடிகட்டிப் பிரித்தெடுக்கலாம்.

இப்படிச் செய்யாமல், குறைந்த வலிவுள்ள அமிலக் கரைசலில் நிக்கல் உப்புக் கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்தால், நிக்கல் முழுவதும் படிவதில்லை. அதற்குக் காரணம் Ni^{++}/Ni என்ற அமைப்பின் ஆச்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம் எதிர்க்குறியுடனிருப்பதும், நிக்கலின் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் குறைவாயிருப்பதும்தான். பிந்திய காரணத்தால், படிதல் முடிவதற்கு முன்பாக, நிக்கல் அயனிகள் மின்னிறக்கம் அடைவதற்குப் பதிலாக H^+ அயனிகள் மின்னிறக்கப்பட்டு வாயுவெளியேறும். அமோனியக் கரைசலில், $2H^+/H2$ என்ற அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்த அளவு -0.7 V அளவுக்குக் குறைந்து. Ni^{++}/Ni என்ற அமைப்பின் மின்னழுத்தத்திற்கும் குறைந்து விடுகிறது. கரைசலிலுள்ள நிக்கல் அயனிகளின் அடர்வு, $[Ni(NH_3)_4]^{++}$ என்ற அணைவு உண்டாவதால், குறைந்தபோதிலும்கூட முடிவு உண்டாகிறது.

கரைசலிலுள்ள நிக்கல் அனேகமாக முழுவதும், அணைவு அயனிகளாக மாறி நிற்பதால், அழுத்தமானதும் சீரானதுமான படிவு எதிர்மின் முனையில் உண்டாகும். அமோனியக் கரைசலில்

நிக்கலைப் படியவைப்பது மேற்குறிப்பிட்ட சாதகமான காரணத்துக்காகத்தான்.

வழிமுறை : 150 மி. லி. குவளையில் ஒவ்வொன்றும் சுமாராக 0·1 கி. அளவு செம்பும் நிக்கலும் கொண்ட கரைசலை வைக்கவும். செம்பை விலக்கிய பிறகு கிடைக்கும் கரைசலுடன், முதலில் கழுவிய திரவத்தையும் சேர்த்து, HNO_3 ஐ நீக்குவதற்கு முதலில் கொதிக்கவைத்து (HNO_3 இருந்தால் நிக்கல் முழுவதும் படியாது). அழுத்தமான வெண் புகை (SO_3) வெளியேறும்வரை,[1] புகைக் கூண்டில் வைத்துச் சுண்டவைக்கவும். சுண்டவைக்க வேண்டிய கரைசலை ஒரு பீங்கான் கிண்ணத்துக்கு மாற்றிக் கரைசலைக் கொதிக்கவிடாமல், ஆனால் அதே நேரத்தில் ஆவியாகும் படி சூடு காட்டவும். கொதித்தால் கரைசல் தெறித்துப் பிழையேற்படும்.

ஆவியாக்கி முடிந்தபிறகு, கிண்ணத்திலுள்ள பொருளை நன்கு குளிரவிடவும். பிறகு, 25 மி. லி. நீரைவிட்டுக் கரைத்து, திடப் பொருள் முழுவதும் கரையும்வரை சூடேற்றவும். தேவைப் பட்டால் சிறிது 1:4 நீர்த்த H_2SO_4 ஐச் சிறிது சேர்க்கவும்.

இப்பொழுது கரைசலிலுள்ள சல்பூரிக் அமிலத்தை 25% அமோனியக் கரைசலைக் கொண்டு நடுநிலைப்படுத்தவும்[2]. கிண்ணத்திலுள்ள கரைசல் பச்சை நிறத்திலிருந்து நீலநிறத்துக்கு ($[Ni(NH_3)_4]^{++}$ அயனியின் நிறம்) மாறும் வரை அல்லது சீரான அமோனிய வாயுவின் நாற்றம் வரும்வரை அமோனியாவைச் சேர்க்கவும். அனேகமாக நடுநிலைமையிலுள்ள கரைசலுடன் மேலும் 20 மி.லி. அமோனியக் கரைசலைச் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்த நீரைக் கொண்டு சுமார் 100 மி. லிட்டருக்கு விளாவவும்.

மின்பகுப்பைத் தொடங்கு முன்பு, 1:1 HNO_3 நீர்த்த சூடேறிய கரைசலைக் கொண்டு, பதிந்துள்ள நாகத்தைக் கரைத்து நீக்கிவிட்டு, மின்முனைகளை முன்பு, விவரித்ததைப்போல் தயார் செய்யவும். ஆய்கருவிகளைச் சேகரித்து, மின்னழுத்தம் சுமார் 3·5—4 V அளவு இருக்கும்படி அமைத்து (காரீய மின்கல அடுக்குகள் பயன்படுத்தப்பட்டால் இரண்டு கலன்களைப் பொருத்த வேண்டும்) வழக்கம்போல் மின்பகுப்புச் செய்யவும். இங்கு, எதிர்

1 SO_3 புகை (பார்வையை மறைக்கும் படலம்) என்பது, காற்றிலுள்ள நீர்த்துளிகளுடன் SO_3 சேர்ந்தாலுண்டாகும் சிறுசிறு H_2SO_4 துளிகள்தான, அது வெளியானால், நீர் முற்றிலும் நீங்கியதற்கும் நைட்ரிக் அமிலம நீங்கியதற்கும் கரைசலிலுள்ள நைட்ரேட்டுகள் அனைத்தும் சல்ஃபேட்டுகளாக மாரியதற்கும் அறிகுறியாகும். அதாவது, அளவீட்டில் குறுக்கிடும் NO_3^- அயனிகள விலக்கப்பட்டுவிட்டதுதான் அறிகுறி.

2 அமோனியக் கரைசலுடன் அங்ககச் சேர்மங்கள் எதுவும் இருக்ககூடாது.

மின்முனையின் ஒரு பகுதியை வெளியில் தெரியும்படி வைக்கக் கூடாது. ஏனெனில், படிந்துள்ள நிக்கல், பிளாட்டினத்திலிருந்து வேறுபட்டுத் தெரியாது. ஆகவே, காப்பருக்குப் பார்த்த மாதிரி, படிவடைந்து முடிந்துவிட்டதை இங்குக் காணமுடியாது.

மின்பகுப்பைச் சுமார், 60° செ. வெப்பநிலையில் நடத்த வேண்டும்; குளிர்ந்த நிலையில் நிக்கல் கணிசமான அளவு ஹைட்ரஜன் உட்கொண்டு விடுமாகையால், படிவு சிதல்சிதலாகக் கொட்டிவிடும்.

கரைசல் நிறமற்றதாக மாறியவுடன் மின்பகுப்பைச் சுமார் 5 நிமிடங்களுக்குத் தொடரவும். பிறகு ஒரு துளி கரைசலைத் தட்டிலெடுத்து ஒரு துளி $(NH_4)_2S$ கரைசலைச் சேர்க்கவும். NiS உண்டாவதால் பழுப்பு நிறமுண்டாகவில்லையெனில், தொடர்ந்து ஐந்து நிமிடங்களுக்கு மின்பகுப்புச் செய்து, பிறகு மின்முனைகளைக்கழுவி, உலர்த்தி எதிர்மின்முனையை நிறுக்கவும்.

மின்பகுப்பை நீண்டநேரம் தொடரக்கூடாது. ஏனெனில், அச் சூழ்நிலையில் பிளாட்டின நேர்மின்முனை கரையத் தொடங்கி, எதிர்மின்முனையில் பிளாட்டினம் படிவதால் முடிவு பிழைபட்டு விடும்.

அளவிடல் முடிந்தவுடன் எதிர்மின்முனையை 1:1 HNO_3 கரைசலில் சுமார் 15 நிமிடங்கள் அமிழ்த்தி வைத்து நிக்கலைக் கரைத்து விலக்கவும். HNO_3-ல் சிறிது Cu^{++} அயனிகள் இருப்பின் கரைதல் வேகமாகும். நிக்கலை மின்பகுப்பில் கரைய வைப்பது மேலும் நலமாகும். இதைச் செய்வதற்குக் கம்பிவலை எதிர் மின்முனையில் படிந்துள்ள நிக்கலுடன் அதை நேர்மின் முனையாக்கி, செப்புக் கம்பியை எதிர்மின்முனையாக அமைக்கவும். மின்பகு பொருள் நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலமாகும். ஆய்வு முடிந்தவுடன் மின்முனையை நன்கு சோதிக்கவேண்டும். அதன் புறத்தில் கரைக்கப்படாத நிக்கல் துளியும் இருக்கக்கூடாது.

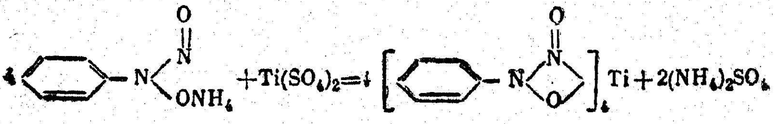
எதிர்மின்முனையில் படிந்த உலோகத்தை HNO_3-ல் கரைக்கும் பொழுது கறுநிறச் செதில்கள் உண்டானால், நிக்கலுடன்கூடப் பிளாட்டினமும் படிந்துள்ளது எனப் பொருள். அதாவது, நேர் மின்முனையிலிருந்து பிளாட்டினம் கரைந்துள்ளது. அப்படி ஏற்பட்டால், அளவீட்டைத் திரும்பவும் செய்யவேண்டும். தேவைக்குமேல் அதிக நேரம் மின்பகுப்புச் செய்வதைத் தவிர்க்க வேண்டும்.

137. பாதரச எதிர்மின்முனையில் அயனிகளைப் பிரித்தல் எஃகில் உள்ள டைட்டேனியத்தை அளவிடல் (Separation of Ions at a Mercury Cathode-Determination of Titanium in Steel)

பாதரசத்தின் மேலுள்ள உயர்ந்த மின்னழுத்தத்தின் (சுமாராக IV) காரணமாகவும் மின்பகுப்பில் வெளியேறும் உலோகங்களினுடையதைவிடக் குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கொடுக்கும் ரசக்கலவையை ரசம் கொடுப்பதாலும், ரச எதிர்மின்முனையைப் பயன்படுத்திச் செய்முறையில் சிறப்பான பிரித்தெடுக்கும் வழிகளைப் பின்பற்றலாம். அவ் வகையான பிரித்தெடுக்கும்முறை எஃகிலிருந்து டைட்டேனியத்தைப் பிரிக்கப் பயன்படும்.

நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட மாதிரிப் பொருளான எஃகை அமிலத்தில் கரைத்து, குறைந்த வலிமையுடைய அமிலக் கரைசலில் ரச மின்முனையில் மின்பகுப்புச் செய்யவும். இரும்பு, குரோமியம், மாங்கனீஸ் மற்றும் பிற உலோகங்கள், ரச எதிர் மின்முனையில் படிந்து ரசக்கலவைகள் உண்டாக்கும். டைட்டேனியம், அலுமினியம் மற்றும் வெனேடியம் போன்ற உலோகங்கள் அயனிகளாகக் கரைசலில் உள்ளன.

கரைசலிலுள்ள டைட்டேனியத்தை அளவிட, அங்கக வினைப் பொருளான குப்ஃபெரானைக் கொண்டு[1] வலிவு குறைந்த அமிலக் கரைசலில் வீழ்படிவு செய்யவேண்டும். இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டும்.



குப்ஃபெர்ரான் மஞ்சள் வீழ்படிவு

வீழ்படிவைச் சுட்டால், TiO_2 உண்டாகும் அதை நிறுக்கலாம்.

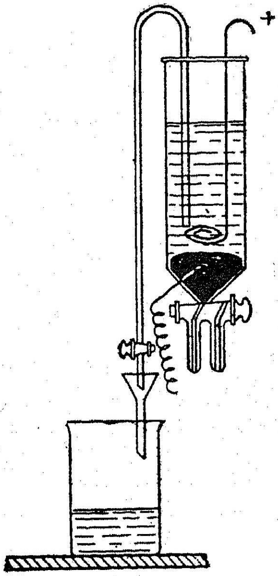
வழிமுறை : 1–2 கி, எஃகை நிறுத்தெடுத்து (அல்லது வார்ப்பிரும்பு) 1:5 H_2SO_4 கரைசலில் கரைக்க, மின் அடுப்பு அல்லது மணல் தட்டு ஆகியவற்றில் சூடேற்றவும். ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுவது நின்றவுடன், அடர் HNO_3 அமிலத்தை நுரைப்பது நிற்கும்வரை சொட்டுச் சொட்டாகச் சேர்த்து ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யவும். மிகுதியாகவுள்ள HNO_3ஐ எச்சரிக்

1 முன்பு சொன்னபடி குப்ஃபெர்ரான் என்பது, நைட்ரோசோஃபினைல் ஹைட்ராக்சைல் அமீன் ஆகும். 100 மி.லி. குளிர்ந்த நீரில் 3கிராம் பொருளைக் கரைக்கவும். கரைசல் நிலைப்புத் தன்மை குறைந்ததாகையால், இரண்டு நாட்களுக்கு மேல் வைத்திருத்தல் ஆகாது.

கையுடன் கொதிக்கவிட்டு, வெண்மையான 'SO_3' புகை வரும் வரை சுண்டவைக்கவும். திரவத்தைக் குளிரவைத்து 70–80 மி.லி. குளிர்ந்த நீரைச் சேர்த்து, உப்புகள் முழுவதும் கரையும்வரை கரைசலைச் சூடேற்றவும்.

கரையாது நிற்கும் ஸிலிஸிக் அமிலத்தையும் கிராபைட்டையும் எடுத்து, கசடை இரண்டு மூன்று தடவை அமிலம் சேர்த்த சுடுநீரால் கழுவி, பின்னர் இரண்டு மூன்று தடவை அமிலம் சேராத சுடுநீரால் கழுவவும்[1]. கரைசலுடன் கழுவு திரவத்தையும் சேர்த்து, அமோனியா அல்லது Na_2CO_3 கரைசலைவிட்டுக் கலங்கள் அல்லது வீழ்படிவு உண்டாவதைக் கலக்கினுல் மறையாமலிருக்கும்வரை பொறுத்திருந்து நடுநிலையாக்கவும். சிறு அளவு கூடுதலாக (1– 2 மி லி. மேல் கூடாது) H_2SO_4 ஐச் சேர்த்து இவ் வீழ்படிவைக் கரைக்கவும். முடிவாகக் கிடைக்கும் கரைசலின் மொத்தப் பருமன் 100 மி.லி. மேல் போகலாகாது.

மேலே விவரித்தபடி கரைசலைத் தயாரித்து, மின்பகுப்புச் செய்யத் தொடங்கவும். 74ஆவது படத்தில் காட்டியுள்ளபடி 150–200 கி. ரசத்தைக் கொண்ட மின்பகுப்புப் பாத்திரத்தில், கரைசல் முழுவதையும் மாற்றவும். ரசம் சேர்த்து ஆய்வு செய்யும்பொழுது துளி அளவும் சிந்தவிடக்கூடாது. ஏனெனில், நஞ்சான ரசத்துளி ஆவியாகி, காற்றில் ஆவி வெகு நேரம் கலந்து நிற்கும்.



படம் 74. மெர்க்குரி எதிர் முனை கொண்டு மின் பகுப்புச் செய்யும் கருவி.

ரசத்தை எதிர் மின்முனையுடன் பிணைத்து, பிளாட்டினச் சுருள் கம்பியை நேர் மின்முனையுடன் பிணைக்கவும். 3–4 ஆம்பியர் ஆற்றலும் 5–7 V மின்னழுத்தமும் கொண்ட மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தி மின் பகுப்பு நடத்தவும்.

1 குறிப்பாகத் துல்லியமாக அளவிட வேண்டுமானால், வடிகட்டிக் கழுவிய கசடைச் சுமார் 2கி. $K_2S_2O_7$ உடன் உருக்கவும். உருகிய பொருளைக் குளிரவிட்டு, 2%H_2SO_4 கரைசலைவிட்டு நன்ருகக் கலக்கி, கசடை நீக்கிவிட்டு, வடிதிரவங்களைச் சேர்த்துக் கொள்ளவும்.

கரைசல் நிறமற்றதாகும்வரை மின்பகுப்பைத் தொடரவும். மேலும், 15–30 நிமிடங்கள்வரை மின்பகுப்புச் செய்த பிறகு, $K_3Fe(CN)_6$ கரைசலைக் கொண்டு ஒரு துளி கரைசலை, Fe^{++} அயனிகள் உள்ளனவா எனச் சோதிக்கவும். உண்டான நிறம் நீலமாயில்லாமல், அல்லது பச்சையாயில்லாமல் வெளிர் மஞ்சளாயிருப்பின், மின்பகுப்பை நிறுத்தவும். மின்னோட்டத்தை ஒரு நிமிடமும் நிறுத்தாமல், அதற்காகவுள்ள பாத்திரத்தில் ரசம் முழுவதையும் ஊற்றி, வடிகுழாய் வழியாகக் கரைசலைக் குவளைக்கு மாற்றி, அதே சமயத்தில் ரசக்கலவை போன்ற திடப் பொருள்களை வடிகட்டி நீக்கிவிடவும். இதே விதமாக, மின்னோட்டத்தை நிறுத்தாமல், மின்பகுப்புப் பாத்திரத்தை இரண்டு மூன்று தடவை நீரை விட்டுக் கழுவவும், கரைசலுடன்கூட கழுவிய திரவத்தையும் சேர்த்துப் பருமன் 300மி.லி.மேல் போகக் கூடாது.

கழுவுதல் முடிவுற்ற பிறகு, மின்னோட்டத்தை நிறுத்திவிட்டு, 15 மி.லி. H_2SO_4 (ஒப்படர்த்தி 1·84) கரைசலைச் சேர்த்து, பிறகு 5–10°C வெப்பநிலைத்துக் குளிரவிடவும். 3% குப்ஃபர்ரான் கரைசலைத் துளித்துளியாக, நன்றாகக் கலக்கிக்கொண்டே சேர்த்து டைட்டேனியத்தை வீழ்படிவு செய்யவும். வெண்மையான கலங்கல் (எளிதில் மறையக் கூடியது) வரும்வரை சேர்த்துக் கொண்டிருக்கவும். இப்படி வந்தால் வினைப்பொருள் சற்று மிகுதியாகவுள்ளது என்று பொருள்.

மஞ்சள் நிறவீழ்படிவை 40–50 நிமிடங்கள் படியவிடவும். சிறிது காகிதக் குழம்பைக் கொண்ட வடிதாள் வழியாக வடிகட்டி வீழ்படிவை முதலில் 5% H_2SO_4 கொண்டு கழுவி, சுத்தமான நீரைக் கொண்டு இரண்டு மூன்று முறை கழுவவும்.

கழுவி முடிந்த பிறகு, வீழ்படிவிலிருந்து கூடியவரை திரவம் முழுவதையும் வடியவிட்டு வடிதாளின்மேலுள்ள வீழ்படிவை நிறுத்தெடுத்த மூசைக்கு மாற்றவும். எச்சரிக்கையுடன் வடிதாளை உலர்த்தி, தீப்பிடித்து எரியாமல் சம்பலாக்கி, மூட்டவெப்ப உலையில் சுமார் 1100° செ. வெப்ப நிலையில் வீழ்படிவைச் சுட்டு, எடை மாறிலியாகும்வரை நிறுத்து எடுக்கவும்.

TiO_2 வீழ்படிவின் எடையிலிருந்து, மாதிரியிலுள்ள டைட்டேனியத்தின் அளவைக் கணக்கிட்டு, எஃகில் உள்ள டைட்டேனியத்தைச் சதவீதத்தில் கணக்கிடவும்.

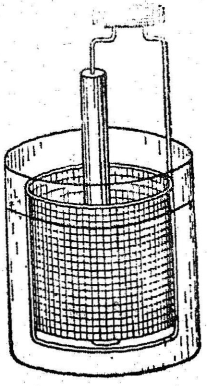
டைட்டேனியத்தை நீக்கிய பிறகு, கிடைக்கும் வடிதிரவத்தில் அலுமினியம் முழுதும் உள்ளது. ஹைட்ராக்ஸிகுனோலின்

கொண்டு இதை வீழ்படிவு செய்து 42ஆவது பிரிவில் விவரித்த படி அளவிடலாம்.

138. உட்புற மின்பகுப்பு (Internal Electrolysis)

இது வரை விவரித்த மின்பகுப்புகள் வெளிப்புறமிருந்து மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தி ஆய்வு செய்யப்பட்டவை. இருப்பினும், இப்படிச் செய்யவேண்டுமெனக் கட்டாயமில்லை. கரைசலும் அதில் அமிழ்த்திய மின்முனைகளும் ஒரு கால்வனிக் மின்கலமாகச் செயல்பட்டு உட்புறமாகவே மின்னோட்டமேற்பட்டு மின் பகுப்புச் செய்யவும் முடியும். நிறுத்தெடுக்கப்பட்ட எதிர்மின் முனையின்மேல் அளவிடவேண்டிய உலோகத்தை மின்னோட்டம் படியச் செய்யும்,

உட்புற மின்பகுப்பு என்னும் இம் முறையைக் கீழ்க்கண்ட எடுத்துக்காட்டின் வழியாக விவரிக்கலாம். ஒரு மின்முனை பிளாட்டினக் கம்பி வலையாலும், மற்றது துத்தநாகத் தகட்டாலும் ஆனவை. இரண்டையும் குவளையிலுள்ள $CuSO_4$ கரைசலில் அமிழ்த்தவும், பிறகு இரு மின்முனைகளையும் செப்புக் கம்பி அல்லது பொருத்தி கொண்டு பொருத்தவும். இப்படிப் பொருத்திய அமைப்பு, ஒரு கால்வனிக் மின்கலமாகச் செயல்பட்டு இரண்டில் வேதி மாற்றம் அதிகமாக அடையும் உலோகமான நாகம் எல்க்ட்ரான்களைக் கொடுத்துக் கரைந்து, Zn^{++}அயனிகளாக மாறும்.



படம் 75. இடைத்திரை இல்லாமல் உட்புற மின்பகுப்புச் செய்யும் கருவி.

$$Zn - 2e = zn^{++}$$

வெளியேற்றப்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் கம்பி வழியாகப் பிளாட்டின மின்முனைக்குச் சென்று அங்கிருந்து Cu^{++} அயனிகளுக்கு மாற்றப்பட்டு, அவற்றை ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து மின்முனை மேல் செம்பாகப் படியவைக்கின்றன.

$$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu\downarrow$$

இரண்டு சமன்பாடுகளையும் ஒன்று சேர்த்தால், கீழ்க்கண்ட சமன் பாடு கிடைக்கும்.

$$Cu^{++} + Zn = Cu\downarrow + Zn^{++}$$

மின்கலம் செயல்படும்பொழுது காப்பர் அயனிகள் நாக உலோகத்தால் ஆச்ஸிஜனிறக்கமடைகின்றன. Al, Fe, Pb போன்ற பிற

உலோகங்களை நாகத்துக்குப் பதிலாக நேர்மின் முனையாகப் பயன் படுத்தலாம். இருப்பினும், படியவைக்கவேண்டிய உலோகத்தை விட, இவ் வுலோகங்கள் எளிதில் வேதி மாற்றமடையக்கூடிய தாயிருத்தல் வேண்டும். அதாவது, அவற்றிற்குக் குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள் (உயர்ந்த எதிர்க்குறியுடைய) இருத்தல்வேண்டும்.

வேறு வகையில் சொன்னுல், நேர்மின் முனையைவிடக் கூடுதலான ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களைக் கொண்ட உலோகங்கள்தான் எதிர்மின்முனையில் படியும். குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களைக் கொண்ட உலோகங்கள் கரைசலில் தங்கும்.

அட்டவணை 23

உட்புற மின்பகுப்புக்குக் கரைசல்களும் மின்முனைகளும்

அளவிடப் படும் எதிர் அயனி	கரைசல்	நேர்மின் முனை
காப்பர்	குளோரைடு அஸிட்டேட்டு சல்ஃபேட்டு	காரீயம் இரும்பு ஸின்ங்க் அலுமினியம்
காரீயம்	குளோரைடு	காட்மியம்
காட்மியம்	அசிட்டேட்டு	நாகம்
நிக்கல்	சல்ஃபேட்டு	நாகம்
பிஸ்மத்து	குளோரைடு அசிட்டேட்டு	காரியம் அலுமினியம்
ஆண்டிமனி	குளோரைடு	இரும்பு
மெர்க்குரி	குளோரைடு	காப்பர்
சில்வர்	நைட்ரேட்டு	காப்பர்
வெள்ளீயம்	குளோரைடு ஆக்ஸலேட்டு	நாகம் அலுமினியம்

நேர்மின் முனைகளைப் பொருத்தமாகத் தேர்ந்தெடுப்பதன் மூலமாகவும் வெவ்வேறு உப்புகளைப் பயன்படுத்துவதன்மூலமாகவும் (சாதாரண உப்பும் அணைவு உப்பும்) ஊடகத்தைச் சரிப்படுத்துவதன்மூலமாகவும், ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களில் அதிகமான வேறுபாடு இல்லாத உலோகங்களையும் துல்லியமாகப்பிரித்து விடலாம்.

உட்புற மின்பகுப்பு முறையைப் பயன்படுத்தி வெவ்வேறு எதிர் அயனிகளை அளவிடுவதற்குப் பயன்படும் நேர்மின்முனைகளையும், கரைசல்களையும் XXIII ஆவது அட்டவணையில் காணலாம்.

உட்புற மின்பகுப்பில் மின்னோட்டம் மிகவும் வலிமை குறைந்துள்ளதாகையாலும், சமச்சீரானதாலும், மிகச் சிறு அளவிலுள்ள உலோகத்தையும் அழுத்தமாகவும் சீராகவும் எதிர் மின்முனைமேல் படியவைத்து அளவிடலாம். உட்புறப் பகுப்பாய்வில், நேர் மின்முனையில் நடக்கும் ஒரே ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையாவது அம் மின்முனை கரைவதாகும். அதாவது, அம் மின்முனை பொருத்தமான அயனிகளாக மாறும். ஆனால், சாதாரண மின் பகுப்பில், நேர்மின்முனையில் பற்பல ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைகள் செயல்பட்டு, சில வேளைகளில் தேவையான தனிமம் படிவதற்குக் குறுக்கிடுவதால் பொதுவாக ஆய்வில் சிக்கலை உண்டாக்கும்.

உள்புற மின்பகுப்பில் முக்கியமான ஆபத்து என்னவெனில், தொடுநிலை வீழ்படிவதாகும். அல்லது அளவிடப்படவேண்டிய சில அயனிகள் நேர்மின் முனையிலேயே மின்னிறக்கப்படுவதாகும். தொடுநிலை வீழ்படிவதாலைப் போக்குவதற்கு, எதிர்மின்முனையையும் நேர்மின்முனையையும் 'கொல்லாடியான்' போன்ற இடைத் திரையிட்டுப் பிரித்து வைக்கவேண்டும். சில ஆய்வுகளில் இரண்டு மின்பகு பொருள்களைப் பயன்படுத்தும் சிக்கலான ஆய்வுக் கருவிகள் செயல்படுகின்றன. அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலில் எதிர்மின்முனையையும், ஓர் உப்புக் கரைசலில் நேர்மின்முனையையும் அமிழ்த்தி வைக்கவேண்டும். ஒன்று அல்லது இரண்டு கரைசலையும் தனிப்பட்ட மின்கலக்கிகளைக் கொண்டு கலக்கவேண்டும்.

சற்றுச் சிக்கலான இந்த முறையைச் சோவியத் நாட்டு விஞ்ஞானிகள் எளிதாக்கி விட்டார்கள். எடுத்துக்காட்டாக, Y. செர்னிக்கோவும் அவருடைய சகாக்களும், இரண்டு கரைசல்களைப் பயன்படுத்தத் தேவையில்லை எனக் கண்டார்கள். தொடுநிலை வீழ்படிவாதலைத் தடுப்பதற்கு, நேர்மின் முனையை ஒரு கூறு

புகவிடும் கொல்லாடியான் சவ்வு கொண்டு மூடிவிட்டால் போதுமானது. இவ்விதமாகப் பொறியால் கலக்குவதற்குப் பதிலாக, மந்த வாயுவைச் செலுத்திக் கரைசலில் சலனமுண்டாக்கலாம். Cu, Bi போன்ற பற்பல உலோகங்களைக் கணிசமான அளவுக்கும் (சுமாராக 0·2 கி.) இந்த எளிய முறையைக் கொண்டு அளவிடலாம்.

உட்புற மின்பகுப்பு முறையை Y. லூர்யே என்னும் விஞ்ஞானி மேலும் எளிதாக்கினர். இவரது முறைப்படி அளவிடப்பட வேண்டிய எடை சுமார் 20 மி. கிராமுக்குக் குறைவாக இருந்து, சில கட்டுப்பாடுகளுடன் செயல்படுத்தப்பட்டால், இடைத் திரைகளைப் பயன்படுத்த வேண்டியதில்லை. நடைமுறையில் இவரது உட்புற மின்னூற்றல்முறை மிகவும் வசதியாகவுள்ளது. இம் முறையில் (படம் 75) அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலைக் கொண்ட குவளையில் மின்முனைகள் அமிழ்த்தப்பட்டுள்ளன. மின்பகுப்பு முடியும்வரை கலக்கிவிடாமல் விட்டு வைத்து முடிந்தவுடன் மின்முனைகளை வெளியிலெடுத்து, பிளாட்டினக் கம்பி வலையைக் கழுவி, நேர்மின்முனைத் தட்டிலிருந்து தனியாக எடுத்து உலர்த்தி எடை காணவேண்டும். நேர்மின்முனையின்மேல் படிந்துள்ள உலோகத்தை அமிலத்திலும் கரைக்கலாம். பிறகு, நிறஅளவியல் அல்லது வேறு முறையைப் பயன்படுத்தி அளவீட்டை முடிக்கலாம்.

தொடுநிலை வீழ்படிவாதலைத் தடுப்பதற்கு, மின்னோட்டத்தில் குறுக்கிடலாகாது. ஏனெனில், மின்பகுப்பு நடந்து கொண்டிருக்கையில் மின்சுற்றில் அழுத்தமான தொடர்பு குறைந்தால் மின்னோட்டம் தடைப்படும். ஆகவே, எங்கெங்கு உலோக முனைகள் ஒன்றை ஒன்று தொட்டுக்கொண்டுள்ளனவோ, அங்கெல்லாம் நன்ருகச் சுத்தம் செய்துவிடவேண்டும். நேர்மின்முனையாகச் செயல்படும் உலோகமும் வேதிச் சுத்தமானதாக இருக்க வேண்டும். அதன் பரப்புக் குறைவாகவும், பட்டறைச் சீலையால் தேய்த்துப் பிரகாசமாகவும் இருக்கவேண்டும். அணைவு உண்டாக்கும் பொருள்கள், உயர்ந்த அடர்வு நிலையில் வலிவுமிக்க அமிலங்கள் போன்ற பொருள்கள், நேர் மின்முனையைப் பழுதுபடச்செய்யுமாகையால், அப்பொருள்கள் கரைசலில் இருக்கலாகாது. இக் கட்டுப்பாடுகளுக்குட்பட்டு இம் முறை நல்ல துல்லியமான முடிவைக் கொடுக்கும்.

எடுத்துக்காட்டாக, மக்னீஷிய உலோகக் கலவையிலுள்ள செம்பை உட்புற மின்பகுப்பு முறைகொண்டு அளவிடுதலைக் கவனிப்போம்.

வழிமுறை : 100 மி.லி. (1:4) நீர்த்த H_2SO_4 உம் 1 மி.லி. (1:1) நீர்த்த HNO_3 உம் சேர்ந்த கலவையில் நிறுத்தெடுக்கப் பட்ட மாதிரிப் பொருளான உலோகக் கலவையில் சுமாராக 1 கி. ஐக் கரைக்கவும். உலோகம் கரைந்தவுடன், நைட்ரஸ் அமிலத்தை ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்வதற்கு, 10% ஹைட் ரஸின் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலில் (N_2H_4,H_2SO_4) கணிசமான அளவு சேர்த்துவிட்டால், எதிர்மின்முனையில் படியும் செம்புடன் நைட்ரஸ் அமிலம் குறுக்கிடாது. கரைசலை 150 மி.லி. அளவுக்கு நீர்த்துச் சுமார் 60-65°C வரை சூடேற்றி உட்புற மின் பகுப்புச் செய்யவும். இதற்காக, நாகநேர்மின்முனையும், 75ஆவது படத்தில் காட்டியபடி பிளாட்டின எதிர்முனையும் கொண்ட அமைப்பைக் கரைசலில் அமிழ்த்திவைக்கவும்.[1] இதற்கு முன்னால் எதிர்மின்முனை மற்றும் நேர்மின்முனை ஆகியன உலோகக் கம்பிகளைத் தொடுமிடங்களையும், நாக நேர் முனையையும் நன்கு சுத்தம் செய்து அழுத்தமாகப் பொருத்திவைக்கவும். கரைசலைச் சூடான நிலையில் வைத்து மின்முனைகளைச் சுமாராக ஒன்றரை மணிநேரம் அதில் விட்டுவைக்கவும். பிறகு கரைசலுடன் நீரைச் சேர்த்து அதன் மேல்மட்டத்தைச் சுமாராக ஒரு செ.மீ அளவுக்கு உயர்த்திச் செம்பு முழுவதும் படிந்துவிட்டதா என்ப தைச் சோதித்தறியவும். புதிதாக அமிழ்த்தப்பட்ட இடத்தில் சுமார், 10–15 நிமிடங்கள்வரை செம்பு படியாதிருந்தால், ஒருதுளி கரைசலை $K_4Fe(CN)_6$ கரைசலைக்கொண்டு சோதித்து முடிவு கட்டவும். செம்பு படிவது முற்றுப் பெற்றிருந்தால், மின்முனை களைத் தனியே பிரிக்காமல் வெளியே எடுத்து, நன்கு கழுவவும் முடிவில் வழக்கம்போல் எதிர்மின்முனையை ஆல்க்கஹாலும் ஈத்தரும் (அல்லது ஆல்க்கஹால்) மட்டும் கொண்டு நன்கு கழுவி, உலர்த்தி எடை காணவும். எதிர்மின்முனையின் எடையேற்றத் தைக்கொண்டு, உலோகக் கலவையிலுள்ள செம்பின் சதவீத அளவைக் கணக்கிடவும்.

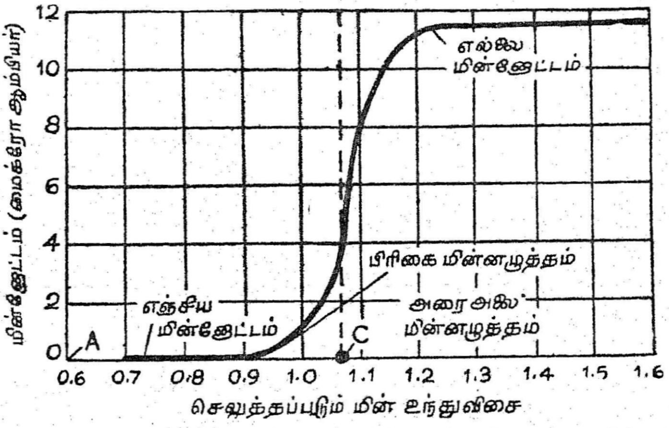
மாறாக, Y. செர்னிக்கோவ் அவர்களின், இடைத்திரை கொண்ட உட்புற மின்பகுப்பு முறையையும் கையாளலாம். நேர் மின்முனையை இரண்டு மூன்று முறை கொல்லாடியான் கரைசலின் அமிழ்த்தி, கொல்லாடியான் கரைசலில் அமிழ்த்திக் கொல்லாடி யான் படலம் உலர்ந்து கெட்டியாகப் பிடித்துக்கொள்ளும் வகையில் காற்றில் உலரவிடவேண்டும். குளிர்ந்த நிலையில் சுமார், 50–70 நிமிடங்களுக்கு மின்பகுப்பைத் தொடர வேண்டும்.

[1] 135ஆவது பிரிவில் குறிப்பிட்டபடி, மின்முனையைக் கழுவி, உலர்த்தி எடை காணவேண்டும்.

139. முனைவாக்கப் பதிவுக் கருவி கொண்டு அளவிடும் முறையின் தத்துவம் (The principle of the Polarographic Method of Analysis)

1922 - ஆம் ஆண்டு, செக் நாட்டு விஞ்ஞானியான J. ஹைரோவ்ஸ்கி என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட முனைவாக்கப் பதிவுக்கருவி முறையில் துளித்துளியாகச் சொட்டும் பாதரசம் எதிர்மின்முனையில் சீராக உயரும் மின்னழுத்தத்தைக் கொண்டு அளவிடப்படவேண்டிய கரைசல் மின்பகுப்புச் செய்யப்படுகிறது.

சிறப்புப் பண்புடைய கருவியாகிய முனைவாக்கப் பதிவுக் கருவியில் மின்பகுப்புச் செய்யப்படும். இக் கருவி, மின்னோட்ட—மின்னழுத்த வரைப்படத்தை அல்லது முனைவாக்கப் பதிவு வரைபடத்தைத் தானேயியங்கிக் காட்சிப்பதிவுசெய்யும். இப் படத்திலிருந்து, மின்னழுத்த மாற்றத்திற்குத் தகுந்தாற்போல் கரைசல் வழிச் செல்லும் மின்னோட்டத்தில் உண்டாகும் மாற்றங்களைக் காணலாம். இவ் வரைபடத்தின் துணைகொண்டு, கரைசலிலுள்ள எதிர் அயனிகள் என்னென்னவென்றும் எவ்வளவுள்ளனவென்றும் கண்டுகொள்ளலாம்.



படம் 76. ஒருவகை எதிர் அயனியை மட்டும் கொண்ட கரைசலின் மின் முனைவாக்கப் பதிவு வரைபடம்.

கரைசலில் ஒரே ஒரு வகையான எதிர் அயனியை மட்டும் கொண்ட உப்புக் கரைந்திருந்தால், 76ஆவது படத்தில் காட்டிய படி S வடிவங்கொண்ட வரைபடம் கிடைக்கும். பயன்படுத்தும் மின்னழுத்தத்தின் மதிப்புக் குறிப்பிட்ட அளவை எட்டும் வகை (131ஆவது பிரிவில் குறிப்பிடுள்ள அளவு) மின்னோட்டம் மாறிலியாகவும் அனேகமாகப் பூஜ்யமாகவும் (எஞ்சிய மின்

ஞேட்டம்) இருப்பதைப் படம் காட்டுகிறது. இருப்பினும், மின்னழுத்தத்தின் இம் மதிப்பைக் கடந்தவுடனேயே, மின்ஞேட்டத்தின் மதிப்புத் திடீரென உயர்ந்துவிடும். இருந்தாலும், வெகு சீக்கிரத்திலேயே மின்ஞேட்டம் கூடுவது நின்று, வரைகோடு கிடை ஆயத்துக்கு இணையாக மாறுகிறது (வரம்பு அல்லது விரவல் மின்ஞேட்டம்.) ஆகையால், மின்ஞேட்ட மின்னழுத்த வரைகோடு, படிப்படியான தன்மை பொருந்தியுள்ளது. அதற்குப் பெயர் மின்முனைவாக்க அலை என்பதாகும்.

வரைகோடு திடீரென மேல்நோக்கிப் போகுமிடத்துக்குப் பொருத்தமான மின்னழுத்தம், ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படும் அயனியின் அடர்வையும், அளவிடும் முறையையும் பொறுத்திருக்கும். ஆகவே, விவரம் தெரியாத ஒரு பொருளைக் கண்டு கொள்வதற்கு இவ் வரைகோட்டைப் பயன்படுத்த முடியாது. இருப்பினும், திடீரெனச் செங்குத்தாக மாறிவிடும் கோட்டின் தொடக்கத்தைக் கொள்ளாமல் அதன் மத்திப் புள்ளியை எடுத்துக் கொண்டு, அங்கிருந்து கிடை ஆயத்துக்கு ஒரு செங்குத்துக்கோடு வரைந்து அதற்குப் பொருத்தமான மின்னழுத்தத்தை (76 ஆவது படத்தில் AC என்னும் வெட்டுத் துண்டு) அளந்தால், அரை அலை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்புக் கிடைக்கும். இதன் மதிப்பு அயனியின் அடர்வு மற்றும் அளவிடும்முறை ஆகியவற்றுடன் எவ்விதத் தொடர்பும் கொள்ளாது. ஆனால், குறிப்பிட்ட அயனிக்கு இதன் மதிப்பு வரையறுக்கப்பட்டதாகும். ஆகவே, கரைசலிலுள்ள எதிர் அயனியின் தன்மையை அதன் அரை அலை மின்னழுத்த மதிப்பிலிருந்து கண்டு கொள்ளலாம்.

முனைவாக்கப் பதிவு அலையின் உயரத்தின் அளவிலிருந்து அயனியின் அளவைக் கண்டு கொள்ளலாம் அதாவது, எல்லை மின்ஞேட்டத்திலிருந்து கண்டுகொள்ளலாம். இதைப் புரிந்து கொள்வதற்கு, மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு உயரும்பொழுது, எதிர் மின்முனையில் அயனி ஆக்ஸிஜனிறக்கமடைவதன் வேகம் தொடர்ந்து கூடுவதையும் எதிர் மின்முனைக்கு அண்மையிலுள்ள கரைசலில் இவ் வயனிகளின் அடர்வு தொடர்ந்து குறைவதையும் கவனத்தில் கொள்ளவேண்டும். எதிர் மின்முனையில் அலகு அளவு நேரத்தில் மின்னிறக்கப்பட்ட அயனிகளின் அளவும், கரைசலில் தூரத்திலுள்ள அயனிகள் விரவுமுறையில் மின்முனையை அடையும் அளவும் சரிசமமாயுள்ள நிலையை அமைப்பு அடைந்து விட்டது தெளிவாகிறது. இவ்விடத்திலிருந்து மின்னழுத்தம் கூடும் பொழுதும் மின்ஞேட்டம் மேலும் உயரமுடியாது. இஃது, எல்லை மின்ஞேட்டத்தின் மதிப்பைக் கொடுக்கும். இதற்கு விரவல்

மின்னோட்டமென்றும் பெயர். ஏனெனில், விரவல் வேகத்துடன் இது தொடர்பு கொண்டுள்ளது.

இருப்பினும், கரைசலில் அயனியின் அடர்வு மதிப்புக்கும், எல்லைக் கட்டுப்பாடுகளுடைய மின்னோட்டத்திற் தட்பட்ட இடமாகிய எதிர் மின்முனைக்கு வெகு அருகில் அனேகமாகப் பூஜ்யமாகவுள்ள அதன் அடர்வின் மதிப்புக்கும் உள்ள வேறுபாட்டுக்கு நேர்விகித சமமாக விரவல் வேகம் அமைந்துள்ளது.

முனைவாக்கப் பதிவு அலையின் உயரம், எதிர் மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனிறக்கப்படும் அயனியின் அடர்வுடன் (அதாவது அளவிடப்பட வேண்டிய அயனி) நேர்விகித சமமாயுள்ளது எனத் தெரிகிறது.

ஆகையால், அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலுக்கும், கொடுக்கப்பட்ட அயனியைக் குறிப்பிட்ட அளவு கொண்ட அளவறி கரைசலுக்கும் (C_{st}) ஆக இரண்டு முனைவாக்கப் பதிவு வரைபடங்களைச் சரிசமமான சூழ்நிலைகளில் தயார்செய்து, முனைவாக்கப் பதிவு அலைகளின் உயரங்களை H_x மற்றும் H_{st} எனக் குறிப்பிட்டால் கீழ்க்கண்ட விகிதசமனை எழுதலாம்.

$$\frac{C_x}{C_{st}} = \frac{H_x}{H_{st}}$$

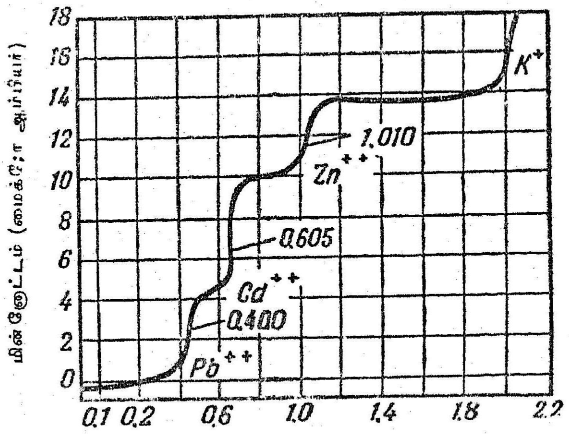
இதிலிருந்து பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்டுள்ள அளவிடப்படவேண்டிய அடர்வு நிலையை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

$$C_x = C_{st}\frac{H_x}{H_{st}}$$

பல அளவீடுகளுக்கு, வரிசையாகப் பல அளவறி கரைசல்களைப் பயன்படுத்துவது வசதியாயிருக்கும். பிறகு குறிப்பிட்ட அயனியின் பற்பல அடர்வு நிலைகளுக்குப் பொருத்தமான முனைவாக்கப் பதிவு அலைகளின் உயரங்களைக் காட்டும் அளவு திருத்தம் செய்யும் வரைபடத்தை வரைந்து, பகுப்பாய்வு நடைபெறும்பொழுது தேவைப்படும் அடர்வுகளை இவ் வரைபடத்திலிருந்து கண்டறியலாம்.

குறிப்பிட்ட அளவுக்கு மின்னழுத்த மதிப்பு உயர்ந்தவுடன், எவ்வளவுதான் அதற்குமேல் மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பை உயர்த்தினாலும், மின்னோட்டத்தின் மதிப்பு உயராது என முன்னே கூறப்பட்டது. இருப்பினும், ரச எதிர்மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனிறக்கமடையக்கூடிய வேறு அயனிகள் கரைசலில் இல்லாதபோதுதான், இஃது உண்மையாகும். அவ் வகையான அயனிகள்

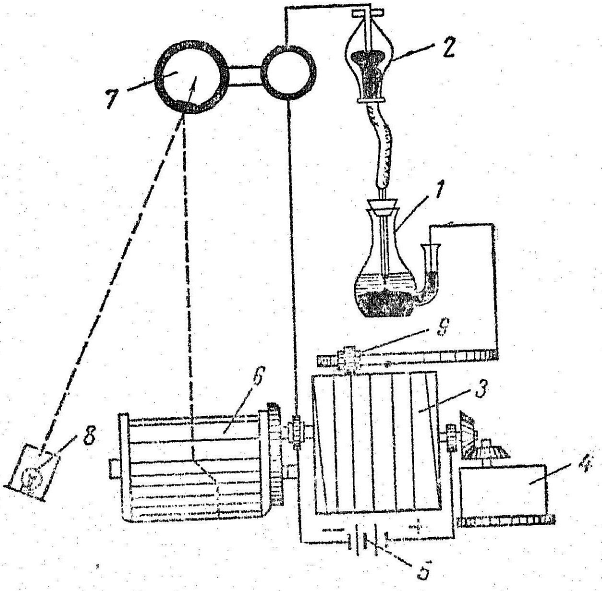
கரைசலில் இருப்பின், ஒரு குறிப்பிட்ட அயனியின் எல்லா மின்னோட்டத்தை அடைந்த பிறகு, மின்னழுத்தத்தை உயர்த்தினால், மற்றோர் உலோக எதிர் அயனிகள் ஆக்ஸிஜனிறக்கமடையும் அளவுக்கு, மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு உயருமென்பது நன்கு புலனாகிறது. இக் காரணத்தால், படுக்கையில் சிறிது தூரம் சென்ற பிறகு, மின்னோட்ட-மின்னழுத்த வரைகோடு மீண்டும் உயரத் தொடங்கும். வேறு வகையாகச் சொன்னால், ஒரு முனைவாக்கப் பதிவு வரைகோட்டைத் தொடர்ந்து மற்றொரு வரைகோடு காணப்படும். பிறகு, மூன்றாவது காணப்படும் (மூன்றாவது எதிர் அயனி இருப்பின்). இவ் வயனிகளின் ஆக்ஸிஜனிறக்க மின்னழுத்தங்கள் ஒன்றற்கொன்று கணிசமான அளவில் வேறுபட்டால் (சுமாராக 0·2 V அளவுக்கு மேற்பட்டால்), பண்பறிமுறையில் அயனிகளைக் கண்டுகொண்டு, முனைவாக்கப் பதிவு வரைபடத்தின் உதவியால் அளவறி முறையிலும் அளவிடலாம். 77ஆவது படத்தில், Pb^{++}, Cd^{++}, Zn^{++} மற்றும் K^{+} அயனிகளைகொண்ட கரைசலின் முனைவாக்கப்பதிவு வரைபடம் காட்டப்பட்டுள்ளது. 78ஆவது படத்தில் முனைவாக்கப் பதிவுக்



செலுத்தப்படும் மின் உந்து விசை (வோல்ட்)
படம் 77. பல எதிர் அயனிகளைக் கொண்ட கலவையின் மின்முனைவாக்கப் பதிவு வரைபடம்.

கருவியின் விளக்கப்படம் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. ரப்பர் அடைப்பான் வழியாகத் துளைத்து 1 எனக் குறிக்கப்பட்ட மின்பகுப்புப் பாத்திரத்தில் நுழைந்துள்ளதும் ரப்பர் குழாய் வழியாக 2 எனக் குறிக்கப்பட்ட பாதரசத் தேக்கத்துடன் பொருத்தப்பட்டுள்ளதுமான கூரான நுனியையுடைய கண்ணாடி நுண்குழாய் வழியாகச் சொட்டும் ஒரு துளி ரசம்தான் எதிர் மின்முனையாகும். ரசத்தின்

மேல்மட்டத்தில் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலைக் கொண்ட ஒன்று எனக் குறிக்கப்பட்ட பாத்திரத்தின் அடியில் உள்ள ரச அடுக்குத்தான் நேர்மின்முனையாகும். நேர்மின்முனையின் பரப்பளவுடன் ஒப்பிடும்பொழுது எதிர்மின்முனையின் பரப்பளவு (ஒரு துளி ரசத்தின் வெளிப்புறப் பரப்பளவு) மிகக் குறைந்ததாகும். அதனால், மின்பகுட்பு நடக்கும்பொழுது நேர்மின்முனை மின்னழுத்தம் அனேகமாக மாறிலியாகவும், வெளியிலிருந்து செலுத்தும் மின்னழுத்தம் எதிர்மின்முனையை மட்டும் பாதிக்கும்.



படம் 78. நிழற்படக் காட்சிப் பதிவு செய்யும் முனைவாக்கப் பதிவுக்கருவி: (1) மின்பகுப்புச் செய்யும் பாத்திரம்; (2) பொர்சலைனிக் கேக்கம்; (3) சுழல் வடடுருளை; (4) மின்விசை மோட்டார்; (5) மின்கல அடுக்கு; (6) உணர்வு நுட்பம் பொருந்தியதான சுற்றிய உருளை; (7) மின்னோட்ட மானி; (8) ஒளி மூலம்; (9) நகரும் தொடுவி.

துளித்திடும் எதிர்மின்முனையின் சிறப்புப் பண்பு என்னவெனில், அதன் பரப்புத் தொடர்ந்து புதுப்பிக்கப்படுகிறது. ஆகையால், அஃது எப்பொழுதும் ஒரே மாதிரியான பண்புகளைப் பெற்றிருக்கும். ஏனெனில், அடுத்தடுத்து வரும் ஒவ்வோர் உபரித் துளிக்கும் அதே விளைவுகள் மீண்டும் மீண்டும் உண்டாகின்றன. கரைசலிலிருந்து படிந்த உலோகத்தைக் கொண்டுள்ள ரசத் துளிகள் பெருகப் பெருக, நேர்மின்முனையின் பண்புகள் சீராக (மிகவும் மெதுவாக இருந்தபோதிலும்) மாறுகின்றன. 5 எனக் குறிக்கப்பட்டதும் 2 V (அல்லது 4 V) மின்னழுத்தமுள்ளதுமான

மின் சேமிப்புக்கலம்தான் மின்னேட்டத் தோற்றுவாய். மின் சுற்றில் உயர்ந்த மின்தடை கொண்ட மின்னழுத்தமானிக் கம்பி மின்சுற்றில் பொருத்தப்பட்டிருப்பதால், ஆய்வுத் தொடக் கத்தில் கரைசலுக்குக் குறுக்கேயுள்ள மின்னழுத்தம் அனேகமாக பூஜ்யமாக உள்ளது. இருப்பினும், கம்பி சுற்றப்பட்ட 3 எனக் குறிக்கப்பட்ட சுழல் வட்டுருளையைச் சுற்றுவதன்மூலம் (4 எனக் குறிக்கப்பட்ட மின்பொறிமூலம் சுற்றலாம்) 9 எனக் குறிக்கப் பட்ட நகரும் தொடுமுள்ளின் உதவிக்கொண்டு நீண்ட அளவு கம்பியை மின்சுற்றிற்கு வெளியே தள்ளிவைக்க வேண்டும். அதனால், மின்சுற்றின் மின்தடை குறைந்து, செலுத்தப்படும் மின்னழுத்தம் தொடர்ந்து பூஜ்யத்திலிருந்து 2 அல்லது 4 வோல்ட் அளவுக்குச் சீராக உயரும்.

சுழல்வட்டுருளை ஒரு முழுச்சுற்றுச் சுற்றினால் மின்சேமக் கலத்தின் மின்னழுத்தத்தில் 1/20 அளவுக்குச் சமமான அளவு கூடும். அதாவது, 0·1 V அல்லது 0·2 V அளவு கூடும்.

3 என்னும் சுழல் வட்டுருளை, 6 என்னும் உருளையுடன் பொருத்தப்பட்டுள்ளது. உருளையின்மேல் நிழற்படத்தாள் சுற்றிச் சிறு துளையுள்ள நீண்ட தகடு பொருந்திய பெட்டிக்குள் வைக்கப் பட்டிருக்கும். 3 என்னும் சுழல் வட்டுருளையை ஒரு சற்றுச் சுற்றினால் நுட்ப உணர்வு கொண்ட நிழற்படத்தாள் 1 செ. மீ. நகரும். 7 எனக் குறிக்கப்பட்ட நுட்ப உணர்வுள்ள மின்னழுத்த மானியில் பொருத்தப்பட்ட முகம் பார்க்கும் கண்ணாடி, 8 எனக் குறிக்கப்பட்ட விளக்கின் ஒளியைப் பிரதிபலித்து, அவ் வொளிக் கற்றை, பெட்டியிலுள்ள நிழற்பட்த்தாளை நீண்டதுளை வழியாக எட்டும்.

எவ்வளவுக்கெவ்வளவு மின் அடர்த்தி கூடுகிறதோ அவ்வள வுக்கவ்வளவு மின்னழுத்த மானியில் பொருத்தப்பட்டுள்ள முகம் பார்க்கும் கண்ணாடியில் விலகல் உயரும். கண்ணாடியில் பிரதி பலிக்கப்பட்ட ஒளிக்கற்றை, தாளில் சிறு கோடு உண்டாக்கும். இக் கோடு, தாளைக் கழுவிய பிறகு தெரியும். ஆகவே, இக் கருவி தானே இயங்கி மின்னேட்ட மின்னழுத்த வரைகோட்டைக் காட்சிப்பதிவு செய்தும், ஒரு செ. மி. தூரம் விட்டுவிட்டு வரிசை யாக இணைகோடுகளைப்பதிவு செய்துப விடும். ஒவ்வோர் இணை கோடும் 0·1 அல்லது 0·2V அளவுக்குப் பொருத்தமாக அமைந் துள்ளது. 79ஆவது படத்தில், சோதனை வழியாகக் கிடைத்த முனைவாக்கப் பதிவு வரைபடம் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதைக் கொண்டு; கொடுக்கப்பட்ட அயனியின் அடர்வை அளப்பதற்குப் பயன்படும் முனைவாக்கப்பதிவு அலையின் உயரத்தை அளக்கலாம்.

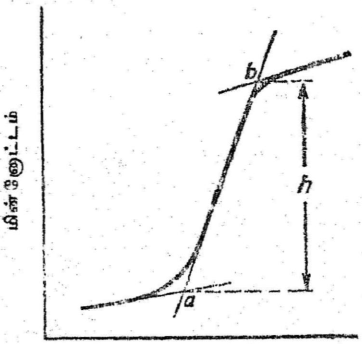
முனைவாக்கப்பதிவு, பகுப்பாய்வுகளில் கீழ்க்கண்ட கட்டுப்பாடு களைக் கடைபிடிக்கவேண்டும்.

1. பகுப்பாய்வுக்குப் பயன்படும் கரைசல் ரசத்துடன் வேதி மாற்றமடையக்கூடாது.

2. கரைசலைக் கலக்காமல் மின்பகுப்புச் செய்தல் வேண்டும். அப்படிச் செய்தால்தான், மின்முனையைச் சுற்றியுள்ள விரவி நிற்கும் அடுக்குகள் கலையமாட்டா.

3. நுண்துளைக் குழாய்க் கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்டிருக்க வேண்டும். இக் குழாயிலிருந்து சொட்டும் பாதரசத் துளியின் வேகம், 2 என்று குறிக்கப்பட்ட ரசத் தொட்டியின் உயரத்தைப் பொறுத்தது (படம் 78) ஒரு நிமிடத்துக்கு 20–30 துளிகள் விழும்படி அமைத்தல் வேண்டும். துளிகள் விழும் வேகம். அளவறி கரைசலுக்கும் அளவிடப்படவேண்டிய கரைசலுக்கும் சமமாயிருக்க வேண்டும்.

4. அளவிடப்பட வேண்டிய கரைசலிலுள்ள ஆக்ஸிஜனைச் சுமார், 10–20 நிமிடங்கள் ஹைட்ரஜன் அல்லது நைட்ரஜனைச் செலுத்தி (அல்லது கரைசல் அமிலத்துவமல்லது நடுநிலையுள்ளதானல் சல்ஃபைட்டுச் சேர்த்து) விலக்கவேண்டும்.[1]



செலுத்தும் மின்னழுத்தம்

படம் 79. முனைவாக்கப் பதிவு அலையின் உயரத்தை அளத்தல்.

5. கரைசலின் pH அளவைச் சுமாராக மாற்றியமைக்க வேண்டும். அல்லது குறிப்பிட்ட அயனிகளுடன் அணைவு உண்டாக்கும். பொருள்களைச் சேர்த்து இரண்டு எதிர் அயனிகளின் ஆக்ஸிஜனிறக்க மின்னழுத்தங்கள் ஒன்றோடொன்று ஒன்றி விடாமல் பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும்.

6. கரைசலில் உள்ள மின்புலத்தின் செல்வாக்கைக் கீழ்க் கண்ட முறையில் நீக்கவேண்டும். உயர்ந்த ஆக்ஸிஜனிறக்க மின்னழுத்தத்தைக்கொண்ட எதிர் அயனியையுடைய மின்பகு

[1] மேற்சொன்னபடி, கரைசலிலுள்ள ஆக்ஸிஜன், முனைவாக்கப் பதிவு முறையில் தனிமங்களை அளவிடுவதில் குறுக்கிடும். சொட்டு மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யும்பொழுது இரண்டு முனைவாக்கப்பதிவு அலைகளைக் கொடுக்கும். முதல் அலை, O_2ஐ H_2O_2 வாகவும் இரண்டாவது H_2O அல்லது HO^- ஆகவும் மின்னிறக்கம் செய்வதாகக் காட்டும். கரைசலின் pH அளவைப் பொறுத்து முதல் அலை +0·15 V முதல் —0·15 V வரையுள்ள மின்னழுத்தத்திலும், இரண்டாவது அலை —0·5 V முதல் + 1·2 V வரையிலும் உள்ள மின்னழுத்தத்திலும் கிடைக்கின்றன.

பொருளின் அடர் கரைசலைச் சேர்த்து நீக்கவும். (வழக்கமாகக் கார உலோக அல்லது கார மண் உலோக உப்பு). அப்படியானால் இம் மின்பகுபொருளின் அயனிகளால்தான் மின்னோட்டம் அனேகமாக முழுவதும் கொண்டு செலுத்தப்படும். அளவிடப்பட வேண்டிய அயனிகள் மின்னோட்டத்தை இடமாற்றம் செய்வதில் குறிப்பிடும்படியாக எந்த நடவடிக்கையிலும் ஈடுபடுவதில்லை. ஏனெனில், அவற்றின் அடர்வு மிகமிகக் குறைவாகையால், எதிர் மின்முனைக்குப் பக்கத்தில் அவை காணப்படுவது, கரைசலில் பல இடங்களிலுமிருந்து விரவிவந்தவை எனக் கொள்ளலாம். அப்படியானால்தான், எதிர் மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனிறக்கப்படும் அயனிகளின் அடர்வும், முனைவாக்கப் பதிவு அலை உயரமும் நேர்விகித சமமெனக் கொள்ள முடியும். மின்புலத்தை நீக்குவதற்குப் பயன்படும் மின்பகு பொருள் கரைசல்களுக்கு உதவும் மின்பகு பொருட்கள் எனப் பெயர்.

7. திட்பமுள்ளதும் மீண்டும் மீண்டும் அதே மதிப்பைக் கொடுக்ககூடிய முடிவுகளை அடையவேண்டுமானால், அளவறி கரைசல் தயாரிக்கும்பொழுதும், அளவிடப்படவேண்டிய கரைசல் தயாரிக்கும்பொழுதும் முனைவாக்கப் பதிவு கொண்டு அளவிடும்பொழுதும் ஒரே சூழ்நிலையைப் பயன்படுத்தவேண்டும். (இரண்டு கரைசல்களின் பருமன்களும், வெப்பநிலையும், சமமாகவும், இதே போன்று ரசத்துளி விழும் வேகமும் இரண்டுக்கும் சமமாயிருத்தல் வேண்டும்).

ஆராய்ச்சித் துறையிலும், தொழிற்சாலை ஆய்வகங்களிலும் முனைவாக்கப் பதிவுமுறையில் அளவிடுதல் மேன்மேலும் பயன்படுகிறது. அதன் முக்கியமான சாதகங்கள் வருமாறு:

1. வழக்கமாகப் பயன்படுத்தும் வேதிமுறைகளில் கண்டுபிடிக்க முடியாத அளவுக்குக் குறைவாகவுள்ள மாசுப் பொருட்களையும், உயர்ந்த உணர்வு நுட்பமுள்ள இம் முறையைக் கொண்டு அளவிடலாம்.

2. வேதிமுறைப்படி ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றைப் பிரிக்காமல், பலதரப்பட்ட தனிமங்கள் ஒரே கரைசலில் இருக்கும் பொழுது அவற்றின் பண்புகளையும் அளவுகளையும் காணலாம்.

3. வரிசையாகத் திரும்பத் திரும்ப அளவீடு செய்வதற்கு அதே கரைசலைப் பயன்படுத்தலாம். ஏனெனில், ஒவ்வொரு தடவையும் மின்பகுப்பு நடந்து முடிந்த பிறகும், முனைவாக்கப் பதிவுக்குப் பயன்படும் மின்னோட்டம் மிகவும் குறைந்த வலிமையுள்ளதாகையால் கரைசலின் அடர்வு மாற்றமடைவதில்லை.

4. மிகக் குறைந்த பருமனுள்ள கரைசலைக் கொண்டு அளவீடு செய்யலாம் (சுமாராக 1 மி.லி. அல்லது அதற்குக் குறை

வாகவும் கூட). சிறு எடையளவு உள்ள பொருளைக் கொண்டும் அளவீடு செய்யலாம் (0·1–0·05 கி). ஆகையால், முனைவாக்கப் பதிவு அளவீடுகளை நுண்ணளவு, சிற்றளவு ஆகிய முறைகளிலும் செய்யலாம்.

5. ஆய்வாளரினால் உண்டாகும் பிழைகள், தானே இயங்கும் முறையில் காட்சிப்பதிவு செய்யப்படுவதால் விலக்கப்படுகின்றன. மேலும் அளவிடல் வெகு சீக்கிரத்தில் முடியும் (10–15 நிமிடங்களில் இரண்டு மூன்று முறை அளவிட்டு விடலாம்).

முனைவாக்கப் பதிவு முறையின் திட்ப அளவு 5–10% ஆகும். 117 ஆவது பிரிவில் சொன்னபடி, வேதிமுறையில் அளவிட முடியாதபடி மிகக் குறைந்த அளவிலுள்ள மாசுப் பொருள்களை அளவிட நடைமுறையில் இந்த அளவுத் திட்பம் இருந்தால் போதுமெனத் தெரிகிறது.

வினாக்களும், உத்திக் கணக்குகளும்
(பிரிவுகள் 128–139)

1. மின் எடையறி முறையின் தத்துவமென்ன? அதன் சாதகங்களும், பாதகங்களும் யாவை?

2. மின் எடையறி பகுப்பாய்வுகளுக்குப் பயன்படும் மின் முனைகளின் பண்புகள் யாவை?

3. கீழ்க்கண்ட கரைசல்களை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது நேர் மின்முனையிலும் எதிர் மின்முனையிலும் உண்டாகும் மாற்றங்கள் யாவை? HCl, $Ni(NO_3)_2$, K_2SO_4, NaOH?

4. மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது நேர்மின் முனையில் எந்தெந்த உலோகங்கள் வெளியேறுகின்றன? ஏன்?

5 ஃபாரடே விதிகளைக் கூறவும். (a) சில்வர்; (b) காப்பர் ஆகிய உலோகங்களின் மின் வேதி சமான அளவுகளைக் கொடுக்கவும்.

விடை : (a) 0·001119 கி./கூலம் (b) 0·0003293 கி./கூலம்

6. 3·85 A ஆற்றலுள்ள மின்னோட்டத்தை 15 நிமிடங்கள் செலுத்தினால், படியும் நிக்கலின் எடை என்ன?

விடை : 1·054 கி.

7. 2·5 A ஆற்றலுள்ள மின்னோட்டத்தை 12 நிமிடங்கள் செலுத்தினால் சிதைவுறும் காட்மியம் சல்ஃபேட்டின் எடை என்ன?

விடை : 1·944 கி.

8. 2·3 A ஆற்றலுள்ள மின்னோட்டத்தை 6 நிமிடங்கள் செலுத்தி Na_2SO_4 கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்தால் வெளியேறும் ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பருமன் (மி.லி.) என்ன?

விடை: சுமாராக 96 மி.லி.

9. 2·456 கி. $ZnCl_2$ ஐ, நாகக் குளோரைடு கரைசலிலிருந்து சிதைவடையச் செய்வதற்கு, 5 A ஆற்றலுடைய மின்னோட்டத்தை எவ்வளவு நேரம் செலுத்தவேண்டும்?

விடை: சுமாராக 11·5 நிமிடங்கள்.

10. (a) மின்வேதித் தளவிளைவு; (b) அடர்வுத் தளவிளைவு என்றால் என்ன? குறிப்பிட்ட அளவு பிரிகை மின்னழுத்தம் இருப்பது எதனால் என்பதை விளக்கவும்.

11. அறிமுறையில் பிரிகை மின்னழுத்தத்தை எவ்வாறு கணக்கிடலாம்? மிகை மின்னழுத்த மென்றால் என்ன?

12. pH = 0 ஆகவுள்ள பொழுது 1 *M*, $CuSO_4$ கரைசலின் பிரிகை மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு என்ன? செம்பு முழுவதும் படிந்த நிலையில் இம் மதிப்பு எவ்வகையில் மாறுகிறது (அதாவது கரைசலின் செம்பு அயனியின் அடர்வு 10^{-6} கி. அயனி/லிட்டர் ஆகக் குறையும் பொழுது).

விடை: 1·29 V; 1·46 V ஆக உயரும்.

13. மின்னழுத்தத்தைக் கூட்டிக்கொண்டு போகும்பொழுது எந்த வரிசையில் உலோகங்கள் வெளியேறுகின்றன?

14. Co^{++}/Co என்ற அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்த அளவு −0·28 V, மற்றும் Cd^{++}/Cd-ன் அளவு −0·40 V இவ் விரு மதிப்புகளையும் பயன்படுத்தி, 0·1 *M*/லிட்டர் அளவு $CoSO_4$, $CdSO_4$ ஒவ்வொன்றையும் கொண்ட கலவையை, pH = 0 நிலையில், மின்பகுப்புச் செய்து, அளவறி முறையில் பிரித்தெடுக்க முடியுமா எனக் கணக்கிட்டுச் சொல்லவும்.

விடை: கோபால்ட், 1·929 V அளவில் வெளியாகி, 2·074 V அளவில் வெளியேறுவது முற்றுப்பெறும்; காட்மியம் வெளியேறுவது 2·059 V அளவில் ஆகையால், அதாவது கோபால்ட் முற்றிலும் வெளியேறாத நிலையிலாகையால், இச் சூழ்நிலைகளில் இரு உலோகங்களையும் பிரித்தல் முடியாது.

15. 1 *M* நாக உப்புக் கரைசலில், CN^- அயனியின் அடர்வு 1 கி. அயனி/லிட்டர் அளவு வரும்வரை KCN படிகங்கள் சேர்க்கப்பட்டன. $[Zn(CN)_4]^{--}$ அணைவின் K_{inst} V மாறிலியின்

மதிப்பு 1×10^{-16} ஆனால், இக் கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்ட நாக மின்முனையின் மின்னழுத்த மதிப்பு எவ்வளவு?

விடை : 1.224 V

16. உலோகங்களை மின்பகுப்பு முறையில் பிரித்தெடுக்கும் பொழுது, அவற்றின் அயனிகளை அணுவுகளாகப் பிணைப்பதனால் உண்டாகும் சாதகங்கள் யாவை?

17. மின்பகுப்பு நடந்து கொண்டிருக்கையில், ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு கரைசலில் என்ன பங்கு மேற்கொள்ளும்.

18. Cd^{++}/Cd என்ற அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு எதிர்க் குறியைக் கொண்டிருந்த போதிலும், அமிலக் கரைசலிலுள்ள காட்மியத்தை மின்பகுப்பு மூலமாகப் பிரித்தெடுக்கலாமென்பதை விளக்குக.

19. $2H^{+}/H_2$ என்ன அமைப்பின் நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்களை (a) pH = 4; (b) pH = 7; (pH = 14 என்ற மூன்று நிலைகளிலும் கணக்கிடவும்.

விடை : (a) — 0 2 2 V; (b) — 0·406 V; (c) — 0.812 V

20. மின்பகுப்பில் படியும் உலோகப் படிவங்கள் எந்தக் கட்டுப்பாடுகளுக்குட்பட வேண்டும்? சொரசொரப்பான படிகங் களும், பஞ்சு போன்ற படிகங்களும் உண்டாவதால் விளையும் பாதகங்கள் யாவை?

21. மின் அடர்த்தி என்றால் என்ன? மின்பகுப்பில் அதன் பாகம் என்ன? கூடுதலான மின் அடர்த்தியில் மின்பகுப்புச் செய் வதால் உண்டாகும் சாதக பாதகங்கள் யாவை?

22. மின்பகுப்பு நடந்துகொண்டிருக்கையில் கரைசலைக் கிண்டி விடுவதால் உண்டாகும் சாதகங்கள் யாவை? முடுக்கி விடப்பட்ட மின்பகுப்பு என்றால் என்ன? எவ்வகையில் முடுக்கம் செய்யப்படுகிறது?

23. மின்பகுப்புச் செய்யவேண்டிய கரைசலுடன் ஆக்ஸிஜ னேற்றி அல்லது ஆக்ஸிஜனிறக்கிகளைச் சில வேளைகளில் ஏன் சேர்க்கிறார்கள்?

24. $CuSO_4$ கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்து, முடிந்தவுடன் மின்னோட்டத்தை நிறுத்தாமல், மின்முனைகளைக் கழுவிய பிறகு, தான் நிறுத்தவேண்டுமென்பதற்குக் காரணத்தை விளக்கவும்.

25. மின்முனைகளை, ஆல்க்கஹால், ஈத்தர் போன்ற திரவங் களைக் கொண்டு கழுவக் காரணமென்ன?

26. மின்பகுப்பில் நிக்கல் ஏன் அமோனியக் கரைசலிலிருந்து படிய வைக்கப்படுகிறது? நிக்கலையும் செம்மையும் பிரித்தெடுப்பதற்குப் பயன்படும் தத்துவமென்ன?

27. ரச எதிர் மின்முனையைப் பயன்படுத்தி, மின்பகுப்புச் செய்வதில் விளையும் சாதகங்கள் யாவை? ரச எதிர் மின் முனையின்மேல் கார உலோகங்களையும், கார மண் உலோகங்களையும் வெளியேற்ற முடியுமென்பதற்குரிய காரணமென்ன? எந்தெந்த நிபந்தனைகளில் இப்படி வெளியேற்ற முடியும்?

28. எஃகைப் பகுப்பாய்வு செய்யும் பொழுது, இரும்பு மாங்கனீஸ், குரோமியம் மற்றும் பிற தனிமங்களிலிருந்து டைட்டேனியத்தை எப்படிப் பிரித்தெடுப்பது? இப்படிப் பிரித்தெடுக்கையில் Ti^{++++} அயனிகளுடன் மற்றெந்த அயனிகள் தங்குகின்றன? பிறகு டைட்டேனியத்தின் அளவை எப்படிக் கண்டு கொள்கிறோம்?

29. உட்புற மின்பகுப்பின் தத்துவமென்ன? வெளிப்புற மின்பகுப்பைவிட இம்முறையில் உள்ள சாதகங்கள் யாவை?

30. உட்புற மின்பகுப்பாய்வில், நாகம், நிக்கல் ஆகியவற்றைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுப்பதற்கு எந்த மின்முனையைத் தேர்ந்தெடுக்கவேண்டும்?

31. உட்புற மின்பகுப்பில் தொடுநிலை வீழ்படிவாதல் என்றால் என்ன? இதை எப்படித் தடுக்கமுடியும்?

32. உட்புற மின்பாகுப்பாய்வில் இடைத்திரை வைத்தும் வைக்காமலும் செயல்படும்பொழுது உண்டாகும் சாதக பாதகங்கள் யாவை?

33. முனைவாக்கப் பதிவு ஆய்வுமுறையின் தத்துவமென்ன? இம்முறையில் கரைசலிலுள்ள எதிர் அயனிகள் எவ்வாறு பண்பறி முறையில் கண்டு பிடிக்கப்பட்டு அளவறி முறையில் அளவிடப்படுகின்றன?

34. எதிர் மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யப்படும் எதிர் அயனியின் அடர்வைப் பொறுத்து, முனைவாக்கப் பதிவு அலையின் உயரம் அமைந்திருப்பதன் காரணமென்ன?

35. முனைவாக்கப்பதிவு அளவீடுகளில் உதவிடும் மின்பகு பொருளின் செயல் என்ன?

36. முனைவாக்கப்பதிவு அளவீடுகளைச் செயல்பட விடுவதற்குரிய நிபந்தனைகள் யாவை?

37. முனைவாக்கப் பதிவு முறையின் சாதகங்கள் யாவை? அம்முறையின் திட்ப அளவு எவ்வளவு? இவ் வளவீடுகளை எவ்வளவு சீக்கிரத்தில் செயல்படுத்த முடியும்?

I. அணு எடை எண்கள்

தனிமம்		குறியீடு	அணு எண்	அணு எடை எண்	தனிமம்		குறியீடு	அணு எண்	அணு எடை எண்
அக்டினியம்	...	Ac	89	227	ஹீலியம்	...	He	2	4·003
அலுமினியம்	...	Al	13	26·98	ஹால்மியம்	...	Ho	67	164·94
அமெரீசியம்	...	Am	95	(243)	ஹைட்ரஜன்	...	H	1	1·0080
ஆன்டிமனி	...	Sb	51	121·76	இன்டியம்	...	In	49	114·82
ஆர்கான்	...	A	18	39·944	ஐயோடின்	...	I	53	126·91
ஆர்சனிக்	...	As	33	74·91	இரிடியம்	...	Ir	77	192·2
அஸ்டடைன்	...	At	85	(210)	அயர்ன்	...	Fe	26	55·85
பேரியம்	...	Ba	56	137·36	க்ரிப்டான்	...	Kr	36	83·80
பெர்கேலியம்	...	Bk	97	(249)	லான்தனம்	...	La	57	138·92
பெரிலியம்	...	Be	4	9·313	லெட்	...	Pb	82	207·21
பிஸ்மத்	...	Bi	83	209·00	லித்தியம்	...	Li	3	6·940
போரான்	...	B	5	10·82	லுடீசியம்	...	Lu	71	174·99
புரோமின்	...	Br	35	79·916	மெக்னீஷியம்	...	Mg	12	24·32

காட்மியம் ...	Cd	48	112·41
கால்சியம் ...	Ca	20	40·08
கலிபோர்னியம் ...	Cf	98	(249)
கார்பன் ...	C	6	12·011
சீசியம் ...	Cs	55	132·91
சீரியம் ...	Ce	58	140·13
குளோரின் ...	Cl	17	35·457
குரோமியம் ...	Cr	24	52·01
கோபால்ட் ...	Co	27	58·94
காப்பர் ...	Cu	29	63 54
க்யூரியம் ...	Cm	96	(245)
டிஸ்புரோசியம் ...	Dy	66	162·51
ஐன்ஸ்டீனியம் ...	En	99	(253)
எர்பியம் ...	Er	68	167·27
யுரோப்பியம் ...	Eu	63	152·0
பெர்மியம் ...	Fm	100	(255)
ஃபுளூரின் ...	F	9	19·00
பிரான்சியம் ...	Fr	87	(223)
கடோலினியம் ...	Gd	64	157·26
காலியம் ...	Ga	31	69·72
ஜெர்மானியம் ...	Ge	32	72 60
கோல்டு ...	Au	79	197·0
ஹேபினியம் ...	Hf	72	178 50

மாங்கனீஸ் ...	Mn	25	54·94
மெண்டலீவியம் ...	Mv	101	(256)
மெர்க்குரி ...	Hg	80	200·61
மாலிப்டினம் ...	Mo	42	95·95
நியோடிமியம் ...	Nd	60	144·27
நியான் ...	Ne	10	20·183
நெப்டூனியம் ...	Np	93	(237)
நிக்கல் ...	Ni	28	58·71
நியோபியம் ...	Nb	41	92 91
நைட்ரஜன் ...	N	7	14·008
ஆஸ்மியம் ...	Os	76	190·2
ஆக்ஸிஜன் ...	O	8	16
பெலாடியம் ...	Pd	46	106·4
பாஸ்பரஸ் ...	P	15	30·975
பிளாட்டினம் ...	Pt	78	195·09
ப்ளூடோனியம் ...	Pu	94	(242)
பொலோனியம் ...	Po	84	210
பொட்டாசியம் ...	K	19	39·100
ப்ரஸியோடிமியம் ...	Pr	59	140 92
ப்ரோமித்யம் ...	Pm	61	(145)
ப்ரோடாக்டீனியம்...	Pa	91	231
ரேடியம் ...	Ra	88	226·05
ரேடான் ...	Rn	86	222

தனிமம்		குறியீடு	அணு எண்	அணு எடை எண்	தனிமம்		குறியீடு	அணு எண்	அணு எடை எண்
ரீனியம்	...	Re	75	186·22	டெர்பியம்	...	Tb	65	158·93
ரோடியம்	...	Rh	45	102·91	தாலியம்	...	Tl	81	204·39
ருபீடியம்	...	Rb	37	85·48	தோரியம்	...	Th	90	232·05
ருத்தீனியம்	...	Ru	44	101·1	துளியம்	...	Tu	69	168 94
செமேரியம்	...	Sm	62	150·35	டின்	...	Sn	50	118·70
ஸ்காண்டியம்	...	Sc	21	44·96	டைட்டேனியம்	...	Ti	22	47 90
செலீனியம்	...	Se	34	78·96	டங்ஸ்டன்	...	W	74	183·86
சிலிகான்	...	Si	14	28 09	யுரேனியம்	...	U	92	238·07
சில்வர்	...	Ag	47	107·880	வெனேடியம்	...	V	23	50·95
சோடியம்	...	Na	11	22·991	ஜெனான்	...	Xe	54	131·30
ஸ்ரான்சியம்	...	Sr	38	87·63	ட்டர்பியம்	...	Yb	70	173·04
ஸல்பர்	...	S	16	32 066	ட்ரியம்	...	Y	39	88 92
டான்டலம்	...	Ta	73	180·95	சிங்க்	...	Zn	30	65·38
டெக்னீசியம்	...	Tc	43	(99)	சிர்க்கோனியம்	...	Zr	40	91·22
டெல்லூரியம்	...	Te	52	127·61					

II. சில வலிவு குறைந்த மின்பகு பொருள்களின் பிரிகை மாறிலிகளும் வலிவு அடுக்குக் குறிகளும் (pK)

மின்பகு பொருள்கள்	பிரிகை மாறிலிகள்	pK= — log K	மின்பகு பொருள்கள்	பிரிகை மாறிலிகள்	pK= — log K
		அமிலங்கள் (அனங்கக)			
நைட்ரஸ், HNO_2 ...	4×10^{-4}	3·40	ஹைட்ரோப்ளூரிக், H_2F_2 ...	$7{\cdot}4\times10^{-4}$	3·13
போரிக், H_3BO_3 ...			ஸல்பூரஸ், H_2SO_3 ...		
முதல்படி	$5{\cdot}70\times10^{-10}$	9·24	முதல்படி	$1{\cdot}30\times10^{-2}$	1·89
நீர், H_2O ...	$1{\cdot}8\times10^{-16}$	15·74	இரண்டாம்படி	5×10^{-6}	5·30
ஐயோடிக், HIO_3 ...	$1{\cdot}67\times10^{-1}$	0·78	ஹைட்ரஜன் ஸல்பைடு, H_2S ...		
ஆர்சனிக், H_3AsO_4 ...			முதல்படி	$5{\cdot}7\times10^{-8}$	7·24
முதல்படி	$5{\cdot}62\times10^{-3}$	2·25	இரண்டாம்படி	$1{\cdot}2\times10^{-15}$	14·92
இரண்டாம்படி	$1{\cdot}70\times10^{-7}$	6·77	ஹைட்ரோசயனிக், MCN ...	$7{\cdot}2\times10^{-10}$	9·14
மூன்றும்படி	$2{\cdot}95\times10^{-12}$	11·53	கார்பானிக், H_2CO_3 ...		
ஆர்சீனியஸ், H_3AsO_3			முதல்படி	$4{\cdot}31\times10^{-7}$	6·37
முதல்படி	$5{\cdot}8\times10^{-10}$	9·24	இரண்டாம்படி	$5{\cdot}61\times10^{-11}$	10·25
இரண்டாம்படி	3×10^{-14}	13·52	க்ரோமிக், H_2CrO_4 ...		
ஆர்த்தோபாஸ்போரிக், H_3PO_4 ...			முதல்படி	$1{\cdot}8\times10^{-1}$	0·75
முதல்படி	$7{\cdot}51\times10^{-3}$	2·12	இரண்டாம்படி	$3{\cdot}2\times10^{-7}$	6·50
இரண்டாம்படி	$6{\cdot}23\times10^{-8}$	7·21			
மூன்றும்படி	$2{\cdot}2\times10^{-13}$	12·67			
ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு, H_2O_2 ...	$2{\cdot}4\times10^{-12}$	11·62			

தொடர்ச்சி

மின்பகு பொருள்கள்	பிரிகை மாறிலிகள்	$pK = -\log K$	மின்பகு பொருள்கள்	பிரிகை மாறிலிகள்	$pK = -\log K$
		(அமிலங்கள்) அங்கக			
டார்ட்டாரிக், ...			நீர், H_2O ...	1.8×10^{-16}	15·74
$H_2C_4H_4O_6$			கால்சியம் ஹைட் ...		
முதல்படி	1.04×10^{-3}	2·98	ராக்சைடு $Ca(OH_2)$		
இரண்டாம்படி	4.55×10^{-5}	4·34	இரண்டாம்	3×10^{-8}	1·50
சிட்ரிக், $H_3C_6H_6O_8$ ...			லெட் ஹைட் ...		
முதல்படி	8.4×10^{-4}	3·08	ராக்ஸைடு, $Pb(OH)_2$		
இரண்டாம்படி	1.8×10^{-5}	4·74	முதல்படி	9.6×10^{-4}	3·02
மூன்றாம்படி	4.0×10^{-6}	5·48	இரண்டாம்படி	3×10^{-8}	7·52
பார்மிக், $HCOOH$ ...	1.77×10^{-4}	3·75	ஆக்ஸாலிக், $H_2C_2O_4$ ...		
அசிடிக், CH_3COOH ...	1.86×10^{-5}	4·73	முதல்படி	5.9×10^{-2}	1·23
ஸக்சீனிக், ...			இரண்டாம்படி	6.4×10^{-5}	4·19
$H_2C_4H_4O_4$					
முதல்படி	6.9×10^{-5}	4·16			
இரண்டாம் படி	2.5×10^{-6}	5·61			
		காரங்கள் (அனங்கக)			
அம்மோனியம் ...			பேரியம் ஹைட் ...		
ஹைட்ராக்ஸைடு			ராக்ஸைடு $Ba(OH)_2$		
NH_4OH	1.79×10^{-5}	4·75	இரண்டாம்	2.3×10^{-1}	0·64
		காரங்கள் (அங்கக)			
அனிலீன், $C_6H_5NH_2$			பிரிடின், C_5H_5N ...	2.04×10^{-9}	8·69
பென்சிடீன், ...	4.0×10^{-10}	9·40	க்யுனோலின், C_6H_7N ...	1×10^{-9}	9·00
$(NH_2C_6H_4)_2$			எதிலமைன், ...		
முதல்படி	9.3×10^{-10}	9·03	$C_2H_5NH_2$	5.6×10^{-4}	3·25
இரண்டாம்படி	5.6×10^{-11}	10·25			

III. சாதாரண வெப்ப நிலையில் சில அரிதிற்கரையும் மின்பகு பொருள்களின் கரைதிறன்களும், கரைதிறன் பெருக்கங்களும்

மின்பகு பொருளின் வாய்பாடு	அயனிகளின் அடர்வுப்பெருக்கம்	இலக்கத்தில் மதிப்பு	
		கரைதிறன் பெருக்கம SP	கரைதிறன் மோல்/லிட்டர்
		ஹைட்ராக்ஸைடுகள்	
$Ag(OH)$	$[Ag^{+}][OH^{-}]$	2×10^{-8}	$1{\cdot}4\times10^{-4}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{+++}][OH]^{-3}$	$1{\cdot}9\times10^{-33}$	$2{\cdot}9\times10^{-9}$
$Cd(OH)_2$	$[Cd^{++}]\cdot[OH]^{-2}$	$1{\cdot}2\times10^{-14}$	$1{\cdot}4\times10^{-5}$
$Cr(OH)_3$	$[Cr^{+++}]\cdot[OH^{-}]^3$	$5{\cdot}4\times10^{-31}$	$1{\cdot}2\times10^{-7}$
$Cu(OH)_2$	$[Cu^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$5{\cdot}6\times10^{-20}$	$2{\cdot}4\times10^{-7}$
$Fe(OH)_2$	$[Fe^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$4{\cdot}8\times10^{-16}$	$4{\cdot}9\times10^{-6}$
$Fe(OH)_3$	$[Fe^{+++}][OH^{-}]^3$	$3{\cdot}8\times10^{-38}$	$1{\cdot}9\times10^{-10}$
$Mg(OH)_2$	$[Mg^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	5×12^{-10}	$1{\cdot}1\times10^{-4}$
$Mn(OH)_2$	$[Mn^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	4×10^{-14}	$2{\cdot}1\times10^{-5}$
$Ni(OH)_2$	$[Ni^{++}][OH^{-}]^2$	$6{\cdot}3\times10^{-16}$	$5{\cdot}4\times10^{-6}$
$Co(OH)_2$	$[Co^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	$2{\cdot}0\times10^{-16}$	$3{\cdot}7\times10^{-6}$
$Sb(OH)_3$	$[Sb^{+++}]\cdot[OH^{-}]^3$	4×10^{-42}	2×10^{-11}
$Sn(OH)_2$	$[Sn^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	5×10^{-26}	$2{\cdot}3\times10^{-9}$
$Zn(OH)_2$	$[Zn^{++}]\cdot[OH^{-}]^2$	1×10^{-17}	$1{\cdot}4\times10^{-6}$
		ஸல்ஃபைடுகள்	
Ag_2S	$[Ag^{+}]^2\cdot[S^{--}]$	$1{\cdot}6\times10^{-49}$	$3{\cdot}5\times10^{-17}$
Bi_2S_3	$[Bi^{+++}]\cdot[S^{--}]^3$	$1{\cdot}6\times10^{-72}$	$1{\cdot}7\times10^{-15}$
CdS	$[Cd^{++}]\cdot[S^{--}]$	$3{\cdot}6\times10^{-29}$	6×10^{-15}
$CoS\alpha$	$[Co^{++}]\cdot[S^{--}]$	7×10^{-23}	$8{\cdot}4\times10^{-12}$
$CoS\beta$	$[Co^{++}][S^{--}]$	2×10^{-27}	$4{\cdot}5\times10^{-14}$
CuS	$[Cu^{++}]\cdot[S^{--}]$	$8{\cdot}5\times10^{-45}$	$9{\cdot}2\times10^{-23}$
Cu_2S	$[Cu^{+}]^2[S^{--}]$	$2{\cdot}6\times10^{-49}$	$4{\cdot}1\times10^{-27}$
FeS	$[Fe^{++}]\cdot[S^{--}]$	$3{\cdot}7\times10^{\ 19}$	$6{\cdot}1\times10^{-10}$
HgS	$[Hg^{++}]\cdot[S^{--}]$	4×10^{-53}	$6{\cdot}3\times10^{-27}$
MnS	$[Mn^{++}][S^{--}]$	$1{\cdot}4\times10^{-15}$	$3{\cdot}7\times10^{-18}$
PbS	$[Pb^{++}]\cdot[S^{--}]$	$1{\cdot}1\times10^{-\ 9}$	$3{\cdot}3\times10^{-\ 5}$
SnS	$[Sn^{++}]\cdot[S^{--}]$	$1{\cdot}0\times10^{-28}$	$1{\cdot}0\times10^{-14}$
$NiS\alpha$	$[Ni^{++}][S^{--}]$	3×10^{-21}	$5{\cdot}5\times10^{-11}$
$NiS\gamma$	$[Ni^{++}]\cdot[S^{--}]$	2×10^{-28}	$1{\cdot}4\times10^{-14}$
ZnS	$[Zn^{++}][S^{--}]$	$1{\cdot}2\times10^{-23}$	$3{\cdot}5\times10^{-12}$
		குளோரைடுகள்	
$AgCl$	$[Ag^{+}]\cdot[Cl^{-}]$	$1{\cdot}6\times10^{-10}$	$1{\cdot}2\times10^{-5}$
Hg_2Cl_2	$[Hg_2^{++}][Cl^{-}]^2$	$1{\cdot}1\times10^{-18}$	$6{\cdot}5\times10^{-7}$
$PbCl_2$	$[Pb^{++}]\cdot[Cl^{-}]^2$	$2{\cdot}4\times10^{-4}$	$3{\cdot}9\times10^{-2}$

தொடர்ச்சி

மின்பகு பொருளின் வாய்பாடு	அயனிகளின் அடர்வுப்பெருக்கம்	இலக்கத்தில் மதிப்பு	
		கரைதிறன் பெருக்கம் SP	கரைதிறன் மோல்/லிட்டர்
	புரோமைடுகள்		
$AgBr$	$[Ag^+]\cdot[Br^-]$	$7{\cdot}7\times10^{-13}$	$8{\cdot}8\times10^{-7}$
Hg_2Br_2	$[Hg_2^{++}]\cdot[Br^-]^2$	$5{\cdot}2\times10^{-23}$	$2{\cdot}8\times10^{-8}$
$PbBr_2$	$[Pb^{++}]\cdot[Br^-]^2$	$7{\cdot}4\times10^{-5}$	$2{\cdot}6\times10^{-2}$
	ஐயோடைடுகள்		
AgI	$[Ag^+]\cdot[I^-]$	$1{\cdot}5\times10^{-16}$	$1{\cdot}2\times10^{-8}$
Hg_2I_2	$[Hg_2^{++}]\cdot[I^{--}]^2$	$4{\cdot}5\times10^{-29}$	$2{\cdot}2\times10^{-10}$
PbI_2	$[Pb^{++}]\cdot[I^-]^2$	$8{\cdot}7\times10^{-9}$	$1{\cdot}3\times10^{-3}$
CuI	$[Cu^+]\cdot[I^-]$	$1{\cdot}1\times10^{-12}$	$1{\cdot}05\times10^{-6}$
	சல்ஃபேட்டுகள்		
Ag_2SO_4	$[Ag^+]^2\cdot[SO_4^{--}]$	$7{\cdot}7\times10^{-5}$	$2{\cdot}6\times10^{-2}$
$BaSO_4$	$[Ba^{++}]\ [SO_4^{--}]$	$1{\cdot}1\times10^{-10}$	$1{\cdot}05\times10^{-5}$
$CaSO_4\cdot2H_2O$	$[Ca^{++}]\cdot]SO_4^{--}]$	$6{\cdot}1\times10^{-5}$	$7{\cdot}8\times10^{-3}$
$PbSO_4$	$[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$2{\cdot}2\times10^{-8}$	$1{\cdot}5\times10^{-4}$
$SrSO_4$	$[Sr^{++}[\cdot[SO_4^{--}]$	$2{\cdot}8\times10^{-7}$	$5{\cdot}3\times10^{-4}$
Hg_2SO_4	$[Hg_2^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$6{\cdot}3\times10^{-7}$	$7{\cdot}9\times10^{-4}$
	கார்போனேட்டுகள்		
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2\cdot[SO_3^{--}]$	$6{\cdot}1\times10^{-12}$	$1{\cdot}15\times10\ ^{4}$
$BaCO_3$	$[Ba^{++}]\cdot[CO_3]$	8×10^{-9}	$8{\cdot}9\times10^{-5}$
$CaCO_3$	$[Ca^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$4{\cdot}8\times10^{-9}$	$1{\cdot}9\times10^{-6}$
$MgCO_3$	$[Mg^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$1{\cdot}0\times10^{-5}$	$3{\cdot}2\times10^{-3}$
$SrCO_3$	$[Sr^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$1{\cdot}6\times10^{-9}$	4×10^{-5}
$CdCO_3$	$[Cd^{++}]\ [CO_3^{--}]$	$2{\cdot}5\times10^{-14}$	$1{\cdot}5\times10^{-7}$
$PbCO_3$	$[Pb^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$1{\cdot}5\times10^{-18}$	$3{\cdot}9\times10^{-7}$
	ஆக்ஸலேட்டுகள்		
$BaC_2O_4\cdot2H_2O$	$[Ba^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$1{\cdot}6\times10^{-7}$	4×10^{-4}
$CaC_2O_4\cdot M_2O$	$[Ca^{++}]\cdot[Ca_2O_4^{--}]$	$2{\cdot}6\times10^{-9}$	$5{\cdot}1\times10^{-5}$
MgC_2O_4	$[Mg^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$8{\cdot}6\times10^{-5}$	$9{\cdot}1\times10^{-3}$
PbC_2O_4	$[Pb^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$3{\cdot}2\times10^{-11}$	$5{\cdot}6\times10^{-6}$
$SrC_2O_4\cdot H_2O$	$[Sr^{++}]\cdot[C_2O_4^{--}]$	$5{\cdot}6\times10^{-8}$	$2{\cdot}4\times10^{-4}$
ZnC_2O_4	$[Zn^{++}[\cdot O_2O_4^{--}[$	$7{\cdot}5\times10^{-9}$	$8{\cdot}6\times10^{-5}$
	குரோமேட்டுகள்		
Ag_2CrO_4	$[Ag^+]^2\cdot[CrO_4^{--}]$	9×10^{-12}	$1{\cdot}3\times10^{-4}$
$BaCrO_4$	$[Ba^{++}]\cdot[CrO_4^{--}]$	$2{\cdot}4\times10^{-10}$	$1{\cdot}5\times10^{-5}$
$PbCrO_4$	$]Pb^{++}[\ [CrO_4^{--}]$	$1{\cdot}8\times10^{-14}$	$1{\cdot}3\times10^{-7}$
$SrCrO_4$	$[Sr^{++}]\cdot]CrO_4^{--}]$	$3{\cdot}5\times10^{-5}$	$5{\cdot}4\times10^{-3}$

தொடர்ச்சி

மின் பகு பொருளின் வாய்பாடு	அயனிகளின் அடர்வும் பெருக்கம்	இலக்கத்தில் மதிப்பு	
		கரைதிறன் பெருக்கம் SP	கரைதிறன் மோல்/லிட்டர்
பாஸ்பேட்டுகள்			
Ag_3PO_4	$[Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{---}]$	$1{\cdot}8 \times 10^{-18}$	$1{\cdot}6 \times 10^{-5}$
$MgNH_4PO_4$	$[Mg^{++}] [NH_4^+] \cdot [PO_4^{---}]$	$2{\cdot}5 \times 10^{-18}$	$6{\cdot}3 \times 10^{-5}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$[Pb^{++}]^3 \cdot [PO_4^{---}]^2$	$1{\cdot}5 \times 10^{-32}$	$1{\cdot}7 \times 10^{-7}$
பல்வேறு அமில உப்புகள்			
$AgBrO_3$	$[Ag^+] [BrO_3^-]$	$5{\cdot}8 \times 10^{-5}$	$7{\cdot}6 \times 10^{-3}$
$AgCNS$	$[Ag^+] [CNS^-]$	$1{\cdot}16 \times 10^{-12}$	$1{\cdot}1 \times 10^{-6}$
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$[Ag^+]^4 [Fe(CN)_6]^{----}$	$1{\cdot}5 \times 10^{-41}$	$2{\cdot}2 \times 10^{-9}$
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$[Ag^+]^3 [Fe(CN)_6]^{---}$	$9{\cdot}8 \times 10^{-26}$	$2{\cdot}4 \times 10^{-7}$
Ag_3AsO_3	$[Ag^+]^3 \cdot [AsO_3^{---}]$	$4{\cdot}5 \times 10^{-19}$	$1{\cdot}1 \times 10^{-6}$
Ag_3AsO_4	$[Ag^+]^3 \cdot [AsO_4^{---}]$	$1{\cdot}0 \times 10^{-19}$	$7{\cdot}8 \times 10^{-6}$
CaF_2	$[Ca^{++}] \cdot [F^-]^2$	4×10^{-11}	$2{\cdot}1 \times 10^{-4}$
$KHC_4H_4O_6$	$[K^+] \cdot [HC_4H_4O_6^-]$	3×10^{-4}	$1{\cdot}7 \times 10^{-2}$

IV. சில அணைவுகளின் நிலையில்லாமை மாறிலிகள்

அணை வாக்கி	அணைவு பிரிவதைக் காட்டும் சமன்பாடு	நிலையில்லாமை மாறிலி K_{inst}	$pK_{inst.} = \log K_{inst.}$
Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	$6{\cdot}8 \times 10^{-8}$	7·2
	$[Ag(S_2O_3)_2]^{---} \rightleftharpoons Ag^+ + 2S_2O_3^{--}$	1×10^{-13}	13·0
	$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	1×10^{-21}	21·0
Al^{+++}	$[AlF_6]^{---} \rightleftharpoons Al^{+++} + 6F^-$	2×10^{-24}	23·7
Cd^{++}	$[Cd(NH_3)_4]^{++} \rightleftharpoons Cd^{++} + 4NH_3$	1×10^{-7}	7·0
	$[CdCl_4]^{--} \rightleftharpoons Cd^{++} + 4Cl^-$	9×10^{-3}	2·05
	$[Cd(CN)_4]^{--} \rightleftharpoons Cd^{++} + 4CN^-$	$1{\cdot}4 \times 10^{-17}$	16·85
Co^{++}	$[Co(NH_3)_6]^{++} \rightleftharpoons Co^{++} + 6NH_3$	$1{\cdot}25 \times 10^{-5}$	4·91
	$[Co(CNS)_4]^{--} \rightleftharpoons Co^{++} + 4CNS^-$	1×10^{-3}	3·0
Co^{+++}	$[Co(NH_3)_6]^{+++} \rightleftharpoons Co^{+++} + 6NH_3$	6×10^{-36}	35·22
Cu^{++}	$[Cu(NH_3)_4]^{++} \rightleftharpoons Cu^{++} + 4NH_3$	$4{\cdot}6 \times 10^{-14}$	13·34
Cu^+	$[Cu(CN)_4]^{---} \rightleftharpoons Cu^+ + 4CN^-$	5×10^{-28}	27·30
Fe^{++}	$[Fe(CN)_6]^{----} \rightleftharpoons Fe^{++} + 6CN^-$	5×10^{-37}	36·30
Fe^{+++}	$[Fe(CN)_6]^{---} \rightleftharpoons Fe^{+++} + 6CN^-$	5×10^{-44}	43·30
Hg^{++}	$[Hg(CNS)_4]^{--} \rightleftharpoons Hg^{++} + 4CNS^-$	1×10^{-22}	22·0
	$[HgCl_4]^{--} \rightleftharpoons Hg^{++} + 4Cl^-$	6×10^{-17}	16·22
	$[HgI_4]^{--} \rightleftharpoons Hg^{++} + 4I^-$	5×10^{-31}	30·30

தொடர்ச்சி

அணைவாக்கி	அணைவு பிரிவதைக் காட்டும் சமன்பாடு	நிலையில்லாமை மாறிலி $K_{inst.}$	$pK_{inst.} = -\log K_{inst.}$
Ni^{++}	$[Ni(NH_3)_6]^{++} \rightleftarrows Ni^{++} + 6NH_3$	6×10^{-9}	8·22
	$[Ni(CN)_4]^{--} \rightleftarrows Ni^{++} + 4CN^-$	3×10^{-14}	13·52
Sn^{++++}	$[SnCl_6]^{--} \rightleftarrows Sn^{++++} + 6Cl^-$	$1·5 \times 10^{-1}$	0·82
Zn^{++}	$[Zn(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + 4NH_3$	$3·5 \times 10^{-17}$	9·46
	$[Zn(CN)_4]^{--} \rightleftarrows Zn^{++} + 4CN^-$	2×10^{-10}	16·70
	$[Zn(C_2O_4)_3]^{==} \rightleftarrows Zn^{++} + 3C_2O_4^{--}$	1×10^{-9}	9·0

V. கரைசல்களின் அடர்த்தி

அமோனியா கரைசல்கள்

அடர்த்தி கி/செ.மீ.³	கி. அமோனியா/100 கி. கரைசல் (% எடையில்)	அடர்த்தி கி/செ.மீ.³	கி. அமோனியா/100 கி. கரைசலில் (% எடையில்)	அடர்த்தி கி/செ.மீ.³	கி. அமோனியா/100 கி. கரைசலில் (% எடை)
0·880	34·35	0·920	20·88	0·960	9·34
0·884	32·84	0·924	19·67	0·964	8·29
0·888	31·37	0·928	18·45	0·968	7·26
0·892	30·00	0·932	17·24	0·972	6·25
0·896	28·67	0·936	16·06	0·976	5·25
0·900	27·33	0·940	14·88	0·980	4·27
0·904	26·00	0·944	13·71	0·984	3·30
0·908	24·68	0·948	11·58	0·988	2·35
0·912	23·39	0·952	11·49	0·992	1·43
0·916	22·12	0·956	10·40	0·996	0·512

எளிதில் மின்பகு அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றின் கரைசல்கள்

அடர்த்தி கி/செ.மீ.³	100 கி. கரைசலில் உள்ள எடை கிராமில் (% எடை)				
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH
1·000	0·2609	1·333	0·360	0·197	0·159
1·020	3·242	3·982	4·388	2·38	1·94
1·040	6·237	7·530	8·490	4·58	3·74
1·060	9·129	10·97	12·51	6·74	5·56
1·080	11·96	14·31	16·47	8·89	7·38
1·100	14·73	17·58	20·39	11·03	9·12
1·120	17·43	20·97	24·25	13·14	11·01
1·140	20·08	23·94	28·18	15·22	12·83

தொடர்ச்சி

அடர்த்தி கி/செ.மீ.3	100 கி. கரைசலில் உள்ள எடை கிராமில் (% எடை)				
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH
1·160	22·67	27·00	32·14	17·29	14·64
1·180	25·21	30·00	36 23	19·35	16·44
1·200	27·72	32·94	—	21·38	18·25
1·220	30·18	35·93	—	23 38	20·07
1·240	32·61	39·02	—	25 36	21·90
1 260	35 01	42·14	—	27·32	23·73
1·280	37 36	45 27	—	29·25	25 56
1·300	39·68	48·42	—	31·15	27·41
1·320	41·95	51·71	—	33·03	29·26
1·340	44·17	55·13	—	34·90	31·14
1·360	46·33	58·7[illegible]	—	36·73	33·06
1·380	48·45	62·70	—	38·56	35·01
1·400	50·50	66·97	—	40·37	36 99
1·420	52·51	71·63	—	42·15	38·99
1·440	54 49	76·71	—	43 92	41·03
1·460	56·41	82·39	—	45·66	43·12
1 480	58 31	89·07	—	47·39	45·22
1·500	60·[illegible]7	96·73	—	49·10	47·33
1 520	62·00	—	—	50·80	49·44
1·540	63·81	—	—	—	—
1·560	65·[illegible]9	—	—	—	—
1·580	67 35	—	—	—	—
1 600	6[illegible]·09	—	—	—	—
1 620	70·82	—	—	—	—
1·640	72 52	—	—	—	—
1 660	74·22	—	—	—	—
1·680	75·92	—	—	—	—
1·700	77·63	—	—	—	—
1·720	79·37	—	—	—	—
1·740	8[illegible]·16	—	—	—	—
1 760	83·06	—	—	—	—
1·780	85·16	—	—	—	—
1 800	87·69	—	—	—	—
1·820	91·11	—	—	—	—

VI. நியம ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்க மின்னழுத்தங்கள்

ஆக்ஸிஜனேற்ற உச்சநிலை (ஆக்ஸிஜனேற்றிகள்)	எலக்ட்ரான்களின் தொகை	ஆக்ஸிஜனேற்ற அடிமட்ட நிலை (ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள்)	மின்னழுத்தம் E_0 (V)
F_2 (வாயுக்கள்)	+2	$2F^-$	+2 87
$S_2O_8^{--}$	+2	$2SO_4^{--}$	+2·01
$NaBiO_3+4H^+$	+2	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	(+1·08)
$H_2O_2+2H^+$	+2	$2H_2O$	+1·77
PbO_2 (திடப் பொருள்) $+4H^+$	+2	$Pb^{++}+2H_2O$	+1·68
Ce^{++++}	+1	Ce^{+++}	+1·55
$MnO_4^{-}+8H^+$	+5	$Mn^{++}+4H_2O$	+1·51
$ClO_3^-+6H^+$	+6	Cl^-+3H_2O	+1·45
$BrO_3^-+6H^+$	+6	Br^-+3H_2O	+1·44
Cl_2 (வாயுக்கள்)	+2	$2Cl^-$	+1·36
$Cr_2O_7^{--}+14H^+$	+6	$2Cr^{+++}+7H_2O$	+1 36
MnO_2 (திடப் பொருள்)$+4H^+$	+2	$Mn^{++}+2H_2O$	+1·23
O_2+4H^+	+4	$2H_2O$	+1·23
$IO_3^-+6H^+$	+6	I^-+3H_2O	+1·09
Br_2 (திரவம்)	+2	$2Br^-$	+1·07
HNO_2+H^+	+1	NO (வாயுக்கள்) $+H_2O$	+1·00
$NO_3^-+4H^+$	+3	NO (வாயுக்கள்) $+2H_2O$	+0·96
$NO_3^-+3H^+$	+2	HNO_2+H_2O	+0·94
Ag^+	+1	Ag (திடப்பொருள்)	+0·80
NO_3+2H^+	+1	NO_2 (வாயுக்கள்) $+H_2O$	+0·79
Fe^{+++}	+1	Fe^{++}	+0·77
$BrO_3^-+3H_2O$	+6	Br^-+6OH^-	+0 60
$MnO_4^{--}+2H_2O$	+2	MnO_2 (திடப் பொருள்)$+4OH^-$	+0·60
$AsO_4^{---}+2H^+$	+2	$AsO_3^{---}+H_2O$	+0·57
I_2 (திடப்பொருள்)	+2	2I	+0·54
Cu^+	+1	Cu (திடப்பொருள்)	+0·52
$[Fe(CN)_6]^{---}$	+1	$[Fe(CN)_6]^{=}$	+0·36
$VO^{++}+2H^+$	+1	$V^{+++}+H_2O$	+0·36
Cu^{++}	+2	Cu (திடப்பொருள்)	+0·34
$SO_4^{--}+2H^+$	+2	$SO_3^{--}+H_2O$	+0·17
Cu^{++}	+1	Cu^+	+0·17
Sn^{++++}	+2	Sn^{++}	+0·15
S(திடப்பொருள்) $+2H^+$	+2	H_2S	+0 14
$TiO^{++}+2H^+$	+1	$Ti^{+++}+H_2O$	+0·10
$S_4O_6^{--}$	+2	$2S_2O_3^{--}$	+0·08

தொடர்ச்சி

ஆக்ஸிஜனேற்ற மேல் மட்ட நிலை (ஆக்ஸிஜனேற்றிகள்)	எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	ஆக்ஸிஜனேற்ற அடிமட்ட நிலை (ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள்)	மின்னழுத்தம் E_0 (V)
$2H^+$	+2	H_2 (வாயுக்கள்)	±0·00
Pb^{++}	+2	Pb (திடப்பொருள்)	—0·31
$CrO_4^{--} + H_2O$	+3	$CrO_3^{---} + 2OH^-$	—0·13
Sn^{++}	+2	Sn (திடப்பொருள்)	—0·14
$2CO_2$	+2	$C_2O_4^{--}$	(—0·2)
V^{+++}	+1	V^{++}	—0·25
Ni^{++}	+2	Ni (திடப்பொருள்)	—0·25
Cd^{++}	+2	Cd (திடப்பொருள்)	—0·40
Cr^{+++}	+1	Cr^{++}	—0·41
Fe^{++}	+2	Fe (திடப்பொருள்)	—0·44
$As + 3H^+$	+3	AsH_3	—0·60
Zn^{++}	+2	Zn (திடப்பொருள்)	—0·76
Mn^{++}	+2	Mn (திடப்பொருள்)	—1·18
$ZnO_2^{--} + 2H_2O$	+2	Zn (திடப்பொருள்) $+ 4OH^-$	—1·22
Al^{+++}	+3	Al (திடப்பொருள்)	—1·70
Mg^{++}	+2	Mg (திடப்பொருள்)	—2·37
Na^+	+1	Na (திடப்பொருள்)	—2·71
Li^+	+1	Li (திடப்பொருள்)	—3·04

VII. pH அளவீட்டுக்குப் பயன்படும் தாங்கல் கலவைகள்
pH மதிப்பெல்லை 2·2–8·0 அளவுக்கு ஃபாஸ்பேட்டுக் கலவை

pH	0·2 *M* Na_2HPO_4 மி.லி.	0·1 *M* சிட்ரிக் அமிலம் மி.லி.	pH	0·2 *M* Na_2HPO_4 மி.லி.	0·1 *M* சிட்ரிக் அமிலம் மி.லி.
2·2	0·40	19·60	5·2	10·72	9·28
2·4	1·24	18·76	5·4	11·15	8·85
2·6	2·18	17·82	5·6	11·60	8·40
2·8	3·17	16·83	5·8	12·09	7·91
3·0	4·11	15·89	6·0	12·63	7·37
3·2	4·94	15·06	6·2	13·22	6·78
3·4	5·70	14·30	6·4	13·85	6·15
3·6	6·44	13·56	6·6	14·55	5·45
3·8	7·10	12·90	6·8	15·45	4·55
4·0	7·71	12·29	7·0	16·47	3·53
4·2	8·28	11·72	7·2	17·39	2·61
4·4	8·82	11·18	7·4	18·17	1·83
4·6	9·35	10·65	7·6	18·73	1·27
4·8	9·86	10·14	7·8	19·15	0·85
5·0	10·30	9·70	8.0	19·45	0·55

(18°செ.) வெப்பநிலையில், pH அளவு 1·81–11·93 வரை, எல்லாவற்றிற்கும் பொருந்துகிற கலவைகள்

V மி.லி. 0·2*N* NaOH கரைசலை, 0·04 *M* H_3PO_4 உம், 0·04*N* CH_3COOH உம், 0·04, H_3BO_3 உம் சம பருமனில் சேர்ந்த 100 மி.லி. கரைசலுடன் சேர்க்கவும்.

	pH	*V*	pH	*V*	pH	*V*	pH
0	1·81	27·5	4·35	52·5	7·00	77·5	9·91
2·5	1·89	30·0	4·56	55·0	7·24	80·0	10·38
5·0	1·98	32·5	4·78	57·5	7·54	82·5	10·88
7·5	2·09	35·0	5·02	60·0	7·96	85·0	11·20
10·0	2·21	37·5	5·33	62·5	8·36	87·5	11·40
12·5	2·36	40·0	5·72	65·0	8·69	90·0	11·58
15·0	2·56	42·5	6·09	67·5	8·95	92·5	11·70
17·5	2·87	45·0	6·37	70·0	9·15	95·0	11·82
20·0	3·29	47·5	6·59	72·5	9·37	97·5	11·92
22·5	3·78	50·0	6·80	75·0	9·62	100·0	11·98
25·0	4·10						

VIII. உறுதியான நம்பிக்கை என்னும் α-ன் பற்பல மதிப்புக்குரிய α-ன் மதிப்புகளும் அளவீடுகளின் பற்பல எண்களும் (*n*)

α / K=n−1	0·5	0·7	0·9	0·95	0·99	0·999
1	1·00	1·96	6·31	12·71	63·66	636·62
2	0·82	1·34	2·92	4·30	9·92	38·60
3	0·76	1·25	2·35	3·18	5·84	12·94
4	0·74	1·19	2·13	2·78	4·60	8·61
5	0·73	1·16	2·01	2·57	4·03	6·86
6	0·72	1·13	1·94	2·45	3·71	5·60
7	0·71	1·12	1·89	2·36	3·50	5·40
8	0·71	1·11	1·86	2·31	3·35	5·04
9	0·70	1·10	1·83	2·26	3·25	4·78
10	0·70	1·09	1·81	2·23	3·17	4·59
20	0·69	1·06	1·72	2·09	2·84	3·85
30	0·68	1·05	1·70	2·04	2·75	3·65
60	0·68	1·05	1·67	2·00	2·66	3·46
120	0·68	1·04	1·66	1·98	2·62	3·37
∼	0·67	1·04	1·64	1·96	2·58	3·29

கலைச்சொற்கள்

A

Abscissa — கிடை தூரம்
Absolute error — சார்பிலாப்பிழை
Absorbent — உறிஞ்சி
Absorption — உட்கவர்தல்
Accuracy — துல்லியம்
Accurate — துல்லியமான
Acid-base titration — அமில, காரத் தரம் பார்த்தல்
Acidimetry — அமில அளவியல்
Acid salt — அமில உப்பு
Activity — கிளர்ச்சி
Activity coefficient — வினை வலிவு எண்
Acute angle — குறுங்கோணம்
Adsorbent — பரப்பில் கவரும் பொருள்
Adsorption — பரப்புக் கவர்ச்சி
Adsorption indicator — பரப்புக் கவர்நிலைகாட்டி
Agate — அகேட் பளிங்கு
Agricultural — வேளாண்மைக்குரிய
Alkalimetry — கார அளவியல்
Alkaline — காரக் குணமுடைய
Alloy — உலோகக் கலவை
Alum — படிகாரம்
Amalgam — ரசக் கலவை
Ammeter — அம்மீட்டர்
Amphoteric — ஈரியல்புடைய
Amplitude — வீச்சு
Analytical — பண்பறி
Anhydride — நீரற்றது
Anhydrous — நீரற்ற

Anion — நேர் அயனி
Anode — நேர்மின்முனை
Antilogrithm — எதிர் மடக்கை
Appendix — பிற்சேர்க்கை
Approximate — தோராயமான
Aquaregia — இராஜத் திராவகம்
Argentometry — வெள்ளி அளவியல்
Arithmatic mean — கூட்டுச் சராசரி
Arm of balance — தராசின் புஜம்
Arrest — நிறுத்து
Asbestos — கல்நார்
Aspirator — காற்று இழுப்பி
Atmospheric pressure — காற்று மண்டல அழுத்தம்
Atomic number — அணு எண்
Atomic weight — அணு எடை எண்
Auto catalytic — தானே வினை வேகம் மாறும்
Auxo chrome — நிறம் பெருக்கி
Average — சராசரி

B

Back titration — எஞ்சியதைத் தரம் பார்த்தல்
Balance pans — தராசுத் தட்டுகள்
Beaker — மூக்குக் குவளை
Beam scale — உத்தர அளவு கோல்
Bees wax — தேன் மெழுகு
Binary electrolyte — ஈர் அயனி மின் பகு பொருள்
Blank experiment — வெற்றுச் சோதனை
Blast furnace — ஊது உலை
Bleaching powder — சலவை உப்பு
Blue cone — நீலக் கூம்பு
Brass — பித்தளை
Bromatometry — புரோமின் அளவியல்
Bronze — வெண்கலம்
Brush — புருசு
Bu eraction — தாங்கல் வினை
Buffer mixture — தாங்கல் கலவை
Buoyancy — மிதவைத் திறம்
Burette — பியூரெட்

C

Calibration — அளவு திருத்தல்
Capillary tube — நுண் குழாய்
Cast iron — வார்ப்பிரும்பு
Catalyst — வினை வேகமாற்றி
Cathode — எதிர்மின் முனை
Cation — எதிர் அயனி
Caustic alkali — கடுங்காரம்
Caustic soda — சோடா காரம்
Cement — சீமைக் காரை
Centre of gravity — ஈர்ப்பு மையம்
Ceramics — பீங்கான் சாமான்கள்
Cerimetry — சீரிய அளவியல்
Charge — மின்னூட்டம்
Chrometogram — வண்ணப்படிவுப் பிரிகைக் கருவி
Chrometographic analysis / Chrometographic method — வண்ணப் படிவுப் பிரிகை முறை; அல்லது பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பு முறை
Chrometometry — குரோமேட்டு அளவியல்
Chromophore — நிறம் தாங்கி
Coagulant — இறுகி உறையச் செய்யும் பொருள்
Cohesion — பிணைவு; இணை இசைவு
Collector — ஏற்புவாய்
Collodion — கொல்லாடியான்
Colloidal solution — கூழ்மக்கரைசல்
Colorimeter — நிற அளவுக் கருவி
Colorimetric analysis — நிற அளவியல் பகுப்பாய்வு முறை
Colorimetric scale — நிற அளவியல் அளவுகோல்
Colorimetry — நிற அளவியல்
Combustion — எரிதல்
Common salt — உப்பு
Compensation of errors — பிழைகள் ஈடு செய்தல்
Complex — அணைவுச் சேர்மம்
Complex ammine — அணைவு அமீன்
Complex formula — அணைவு வாய்பாடு
Complexones — காம்பிளக்ஸோன்கள்

Component — கூறு
Composition — அமைப்பு
Compound — சேர்மம்
Concentration — அடர்வாக்கல்
Conductivity — கடத்துத் திறன்
Conductometric method — கடத்துத் திறமுறை
Cone — கூம்பு
Confidence α — நம்பிக்கை α
Confidence limits — நம்பிக்கை எல்லைகள்
Constant — மாறிலி
Contents — உள்ளடக்கம்
Conversion factor — மாற்றக் காரணி
Co-ordination bonds — ஈதல் பிணைப்புகள்
Co-ordination number — ஈதல் பிணைப்பு எண்
Co-precipitation — சக வீழ்படிவாதல்
Corrosion — அரிப்பு
Coulomb — கூலம்
Counterpoise — ஈடு செய்
Counter valance — சமன் செய்
Crucible — மூசை
Crucible tongues — மூசை இடுக்கி
Cryptocrystalline — உருப் பெருக்கிக் கண்ணாடியில் மட்டும் படிக உருவுடன் தெரியும் பொருள்
Crystal lattice — படிகக் கூடு
Crystalline — படிக உருவுள்ள
Current density — மின்னோட்ட அடர்த்தி
Cylinder — உருளை

D

Damped balance — தடையுறு தராசு
Data — விவரங்கள்
Decantation — தெளிய வைத்து இறுத்தல்
Decimal — தசமம்
Decomposition — சிதைவு
Decomposition voltage — பிரிகை மின் அழுத்தம்
Deflection — விலக்கம்
Denomenator — விகுதி எண்
Density — அடர்த்தி

Depolarizer	—	முனைவு நீக்கி
Desiccator	—	ஈர உலர்த்தி
Desorption	—	பரப்புக்கவர் பொருள் விலக்கம்
Deviation	—	விலக்கம்
Dextrin	—	டெக்ஸ்டிரின்
Diagonal	—	மூலவிட்டம்
Diameter	—	விட்டம்
Diaphragm	—	இடைத்திரை
Dibasic	—	ஈர் உப்பு மூலத்திறன் உள்ள
Diffused light	—	விரவிய ஒளி
Diffusion	—	ஊடுருவித்தல்
Dilute	—	நீர்த்த
Dissociated complex	—	பிரிந்த அணைவு
Distillation	—	காய்ச்சி வடித்தல்
Distilled water	—	காய்ச்சி வடித்த நீர்
Distribution coefficient	—	பங்கீடு குணகம்
Drop error	—	சொட்டுப் பிழை
Droping electrode	—	சொட்டும் மின்முனை
Droping pipette	—	சொட்டும் பிப்பெட்டு
Duplicate	—	முதலது போன்று
Dye	—	சாயம்
Dynamic equilibrium	—	இயங்கு சமநிலை

E

Efflorescence	—	தூள் பூத்தல்
Electrical field	—	மின் புலன்
Electric furnace	—	மின் உலை
Electricity	—	மின்னாற்றல்
Electric motor	—	மின் மோட்டார்
Electro chemical equivalent	—	மின் வேதி சமான அளவு
Electro Chemistry	—	மின் வேதியியல்
Electrode	—	மின் முனை
Electro gravimetric	—	மின் எடையறி பகுப்பாய்வு
Electrolysis	—	மின் பகுப்பு
Electrolyte	—	மின் பகு பொருள்
Electrolytic bridge	—	மின்பாலம்
Electromotive force	—	மின் உந்து விசை
Electron	—	எலக்ட்ரான்
Electrostatic repulsion	—	நிலை மின் வெறுப்பம்
Electro volumetric	—	மின் பருமனறி பகுப்பாய்வு

Element — தனிமம்
Empirical — அனுபவத்தால் பெறப்பட்ட
End point — முடிவு நிலை
Equation — சமன்பாடு
Equivalance point — சமானநிலை
Equivalent — சமான அளவு
Evaporation — ஆவியாக்கல்
Exchange Adsorption — பரிமாற்றுப் பரப்புக் கவர்ச்சி
Extinction molar coefficient — மோலார் நீக்க எண்
Extraction — சாறு இறக்கல்

F

Fertilizer — உரம்
Filter paper — வடிதாள்
Filterate — வடிநீர்
Filteration — வடி கட்டல்
Flux — இளக்கி
Forceps — இடுக்கி
Formula — வாய்பாடு
Fractional distillation — வடித்துப் பிரித்தல்
Friction — உராய்வு
Fulcrum — தாங்கு புள்ளி; ஆதாரத் தானம்
Fume cupboard — புகை வெளியேற்றுமிடம்
Funnel — புனல்
Furnace — உலை
Fusion — உருகுதல்

G

Gelation — இறுகுதல்
Geology — புவியியல்
Geometric mean — பெருக்குச் சராசரி
Glassware — கண்ணாடிச் சாமான்கள்
Glazed paper — மெருகுத் தாள்
Graduation — அளவுக்குறி
Gramion — கிராம் அயனி
Gram molecule — கிராம் மூலக்கூறு
Craph — வரைபடம்
Graphite — கிராஃபைட்
Gravimetric analysis — எடையறி பகுப்பாய்வு

Gravity — புவியீர்ப்பு
Grease — பசை
Grinding — அரைத்தல்

H

Half cell — அரை மின்கலம்
Half wave potential — அரை அலை அழுத்தம்
Hardness of water — நீரின் வன்மை
Heterogeneous — சமச்சீரற்ற
Hexagon — அறுகோணம்
Homogeneous — சமச்சீருள்ள
Hooks — கொக்கிகள்
Horizontal — கிடை
Humidity — ஈரப்பதன்
Hydrate — படிக நீர் உப்பு
Hydration — நீரேற்றம்
Hydrolysed — நீராற் சிதைக்கப்பட்ட
Hydrolysis — நீராற் சிதைவு
Hydroscopic — நீர் உறிஞ்சும்

I

Ignition — சுடுதல்
Impurity — மாசு
Incidental error — தற்செயலாக நிகழ்கிற பிழை
Indicator — நிலைகாட்டி
Indicator error — நிலைகாட்டிப் பிழை
Indicator exponent — நிலைகாட்டி அடுக்குக்குறி
Industry — தொழில் துறை
Inequality — சமனின்மை
Inhibitors — தடுப்பிகள்
Inorganic — அனங்கக
Insoluble — கரையாத
Instability constant — நிலையில்லாமை மாறிலி
Instrument — கருவி
Interfering — குறுக்கிடும்
Interionic distance — அயனிகளிடைத் தூரம்
Inter ionic force — அயனிகளிடை விசை
Internal complex — உட்புற அணைவு
Internal occlusion — உட்புறம் கவர்தல்

Inter polation — இடைச் செருகல்
Iodometry — அயோடின் அளவியல்
Ionactivity — அயனிக் கிளர்ச்சி
Ionexchange — அயனிப் பரிமாற்றம்
Ionic charge — அயனி மின்னேற்ற எண்
Ionic strength — அயனித் திறன்
Ions — அயனிகள்
Isoelectric point — மின்சுமை மாய்நிலை
Isomerism — மாற்றியம்
Isomorphism — ஒத்த வடிவுடைமை

K

Knob — குமிழ்
Knife edge — கத்தி விளிம்பு

L

Labelled atoms — சீட்டு ஒட்டிய அணுக்கள்
Laboratory — ஆய்வுக் கூடம்
Leather — தோல்
Lever — நெம்புகோல்
Ligands — லிகாண்டுகள்
Light beam — ஒளிக் கற்றை
Light filter — ஒளி வடிப்பான்
Limiting current — மின் வரம்பு
Liquid phase — திரவ நிலைமை
Logarithm — மடக்கை
Log book — குறிப்பு ஏடு
Longitudinal — நீளவாகு
Luminous — ஒளி விளக்க

M

Macro analysis — பேரளவுப் பகுப்பு
Magnitude — எண் மதிப்பு
Masking — மறைத்தல்
Masking agent — மறைக்கும் பொருள்
Maximum — உச்ச
Mean — சராசரி
Measuring cylinder — அளவு உருளை
Measuring flask — அளவுக் குடுவை
Mechanism — எந்திரவியல்

Medical — மருத்துவ
Medium — ஊடகம்
Meniscus — பிறைத்தளம்
Mesh electrode — கம்பி வலையின் முனை
Metallurgy — உலோக இயல்
Method of substitution — பதிலீடு முறை
Micro analysis — சிற்றளவு பகுப்பாய்வு
Micro biology — சிற்றளவு உயிரியல்
Micro component — சிற்றளவு கூறு
Micro crystalline — சிற்றளவு படிகநிலை
Micro organism — சிற்றளவு உயிர்ப்பொருள்
Microscope — நுண் நோக்கி
Minerology — கனிமவியல்
Minimum — அதம; நீச
Mirror — ஆடி
Mistake — தவறு
Mixed indicator — கலவை நிலைகாட்டி
Mixture — கலவை
Molarity — மோலார் எண்
Mole — மோல்
Molecular weight — மூலக்கூறெடை எண்
Monobasic — ஓர் உப்பு மூலத்திறனுள்ள
Mortar — கல்வம்
Mother liquor — மூலக் கரைசல்
Muffle furnace — மூட்ட வெப்ப நிலை
Multivalentious — பல்லிணைத்திற அயனி

N

Negative — எதிர்
Nephelometer — நெஃபிலா மீட்டர்
Neutral equilibrium — நடுநிலைச் சமநிலை
Neutralization — நடுநிலையாக்கல்
Neutral point — நடுநிலை
Neutral solution — நடுநிலைக் கரைசல்
Normality — N-அளவு
Nucleus — உட்கரு
Numerator — தொகுதி

O

Obtuse angle — விரிகோணம்
Occlusion — உட்கவர்தல்

Optical	—	ஒளியியல்
Optical density	—	ஒளியியல் அடர்த்தி
Optimum	—	பெரிதும் உகந்த
Ordinate	—	நிலைத்தூரம்
Ores	—	தாதுக்கள்
Organic	—	அங்கக
Over voltage	—	மிகை மின்னழுத்தம்
Oxidant	—	ஆக்ஸிஜனேற்றி
Oxidation potential	—	ஆக்ஸிஜனேற்றி மின்னழுத்தம்
Oxidation reduction	—	ஆக்ஸிஜனேற்ற ஆக்ஸிஜனிறக்க
Oxidimetry	—	ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவியல்
Oxidising agent	—	ஆக்ஸிஜனேற்றி

P

Paper pulp	—	காகிதக் கூழ்
Paraffin wax	—	பாரஃபின் மெழுகு
Peptization	—	கூழ் கரைசலாக்கல்
Percentage	—	சதவீதம்
Permanent hardness	—	நிலை வன்னீர்
Permanganimentry	—	பெர்மேங்கனேட்டு அளவியல்
Pestle	—	குழவி
Petroleum jelly	—	பெட்ரோலியம் பாகு
Phase	—	நிலைமை
Photo cell	—	ஒளி மின்கலம்
Photo Colorimetry	—	ஒளி நிறஅளவியல்
Photo electric current	—	ஒளி விளைவு மின்னோட்டம்
Photo metric	—	ஒளி அளவியல்
Physiology	—	உடல் நூல்
Pipette	—	பிப்பெட்டு
Platinized electrode	—	பிளாட்டினம் பூசப்பட்ட மின்முனை
Platinum black	—	பிளாட்டினக் கருப்பு
Pointer	—	குறிமுள்
Polarization	—	தளவிளைவு
Polarogram	—	முனைவாக்கப் பதிவுக் கருவி
Polorographic method	—	முனைவாக்கப் பதிவுமுறை
Poly basic acid	—	பல உப்பு மூலத்திறனுள்ள
Porcelain	—	பீங்கான்
Positive	—	நேர்

Pottash alum — பொட்டாஷ் படிகாரம்
Potential — மின்னழுத்தம்
Potentiometer — மின்னழுத்தமானி
Potentiometric method — மின்னழுத்த முறை
Practical — செய்முறை
Precipitant — வீழ்படிவாக்கி
Precipitate — வீழ்படிவு
Precision — திட்பம்
Pressure — அழுத்தம்
Primary adsorption — முதனிலைப் பரப்புக் கவர்ச்சி
Primary average — முதனிலைச் சராசரி
Primary oxide — முதனிலை ஆக்சைடு
Primary particle — முதனிலைத் துகள்
Primary standard — நியம முதனிலைப் பொருள்
Prism — பட்டகம்
Probability — நிகழ்ச்சித் தகவு
Procedure — செயல்முறை
Proportion — தொடர் விகிதசமம்
Psychological error — அக உணர்வுச் சார்பான பிழை
Purification — தூய்மையாக்கல்
Pyrex — பைரக்ஸ்

Q

Quadratic equation — இருபடிச் சமன்பாடு
Qualitative — பண்பறி
Quantitative — அளவறி
Quartz — படிகக்கல்
Quick lime — சுட்ட சுண்ணும்பு
Quinoid structure — குவினேன் அமைப்பு

R

Radiation — கதிர்வீச்சு
Radio active isotope — கதிரியக்க ஐசடோப்பு
Radius — ஆரம்
Random error — சரிசம வாய்ப்புள்ள பிழை
Rare earth element — அருமண் தனிமம்
Rare elements — அரு தனிமங்கள்
Ratio — விகிதம்
Reaction — வினை
Reagent — வினைப்பொருள்

Reciprocal — தலைகீழ்
Recrystallisation — திரும்பப் படிகமாக்கல்
Reducing agent — ஆக்ஸிஜனிறக்கி
Reprecipitation — திரும்ப வீழ்படிவாக்கல்
Residual current — எஞ்சிய மின்னோட்டம்
Residue — கசடு
Rest point — நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி
Reversible process — மீள்வினை
Rheostat — மின்தடை மாற்றி
Rider — ஏறி
Right angle — செங்கோணம்
Ripening of precipitate — வீழ்படிவு பழுத்தல்
Root mean square — வர்க்கமூலச் சராசரி
Rounding off — திருத்தல்
Rubber — ரப்பர்

S

Salt effect — உப்பு விளைவு
Salting out — உப்பிட்டுப் பிரித்தல்
Sampling — மாதிரி எடுத்தல்
Sand bath — மணல் தட்டு
Saturated — தெவிட்டிய
Scale reading — அளவுகோல் அளவீடு
Screen — திரை
Secondary adsorption — இரண்டாம்நிலைப் பரப்புக் கவர்ச்சி
Secondary reaction — இரண்டாம்நிலை வினை
Selectivity — தேர்திறன்
Semimicro — சிற்றளவு
Semipermeable — ஒரு கூறு புகவீடு
Sensitive — உணர்வு நுட்பமுள்ள
Sensitivity — உணர்வு நுட்பம்
Senisitivity curve — உணர்வு நுட்ப வரைகோடு
Side reaction — பக்கவினை
Significant figure — பொருளுடைய இலக்கம்
Silicic acid — சிலிஸிக் அமிலம்
Sintered glass crucible — பொக்குப் பளிக்கு மூசை
Slag — உலோகக் கசடு
Sliding contact — வழுக்கும் தொடர்பு
Smelting — உருக்கிப் பிரித்தல்

Softening temperature — இளகும் வெப்பநிலை
Solubility — கரைதிறன்
Solubility product — அயனிப் பெருக்கம்
Solvation — கரைப்பான் கவர்தல்
Sparingly soluble — அரிதிற் கரையும்
Specimen — மாதிரிப் பொருள்
Spectroscope — நிறமாலை காட்டி
Square — வர்க்கம்
Square root — வர்க்கமூலம்
Stability — நிலைப்பாடு
Stable equilibrium — நிலைச் சமன்பாடு
Standardised — அளவிடப்பட்ட
Standard hydrogen electrode — நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனை
Standard solution — அளவறி கரைசல்
Starch — மாவு
Statistics — புள்ளிவிவரங்கள்
Steaming — நீராவிப் பாய்ச்சல்
Stirrup — அங்கவடி
Storage battery — தேக்க மின்கல அடுக்கு
Strong acid — எளிதில் மின்பகு அமிலம்
Strong base — எளிதில் மின்பகு காரம்
Strong electrolyte — எளிதில் மின்பகுபொருள்
Structural formula — உள்ளமைப்பு வாய்பாடு
Sublimation — பதங்கமாதல்
Super saturation — மிகத் தெவிட்டிய
Suspension — தொங்கல்
Systematic error — முறையான பிழை

T

Tanning — தோல் பதனிடல்
Tartaremetic — பேதி உப்பு
Tautomerism — இயங்கு சமநிலை
Temperature — வெப்பநிலை
Temporary hardness — தாற்காலிக வன்மைத் தன்மை
Theoretical — அறிமுறை
Thermo regulator — வெப்பச் சீரமைப்புக் கருவி
Titration — தர அளவு பார்த்தல்
Titration error — தர அளவுப் பிழை
Titration value — தர அளவு

Total hardness — நீரின் மொத்த வன்மைத் தன்மை
Transformer — மின் மாற்றி
Translucent — அரை ஒளி ஊடுருவலான
Transparent — ஒளி ஊடுருவலான
Triangle — முக்கோணம்
Turbidity — கலங்கல்
Turbidimetric — கலங்கல் அளவியல்

U

Undissociated — பிரிகையடையாத
Universal indicator — பொதுநிலை காட்டி
Unsaturated — பிரிகையடையாத
Unstable equilibrium — நிலையில்லாச் சமநிலை

V

Vacuum — வெற்றிடம்
Valency — இணைதிறன்
Vertical — செங்குத்து
Visual colorimeter — பார்வை நிற அளவியல்
Volatilization — எளிதில் ஆவியாதல்
Voltage — மின்னழுத்தம்
Volt ampere curve — வோல்ட் ஆம்பியர் வரை கோடு
Voltmeter — மின்னழுத்த மானி
Volumetric analysis — பருமனறி பகுப்பாய்வு

W

Wash bottle — கழுவு குடுவை
Watch glass — கடிகாரக் கண்ணாடி
Water bath — நீர்த் தொட்டி
Water of crystallization — படிக நீர்
Weak electrolyte — எளிதில் மின்பகாப் பொருள்
Weighing bottle — நிறுக்கும் பாட்டில்
Wire guaze — கம்பிவலை

Z

Zero division — பூஜ்யப் புள்ளி

பெயர்க் குறிப்பகராதி

S. அர்ரீனியஸ், 334
V. அலெக்ஸியேவ், 84, 90, 94, 96, 98, 99, 137, 327, 332
E. அலெக்ஸியேவ்ஸ்கி, 43
T. ஆஸ்ட்ரோமாவ், 129
ஆஸ்வால்டு, 334
இலியன்ஸ்கி, 192
ஓம், 682
A. கிரிஸ்ஸானேவ், 416
V. G. குலோப்பின், 151, 152
N. குளோபுக்கோவ், 684, 685
L. M. குல்பர்க், 591
கேலுஸாக், 568, 569
கோல்த்தாவ், 604
R. கோல்ட்ஸ், 43
சகாய்டாச்னி, 647
L. சுகயேவ், 192
Y. செர்னிக்கோவ், 701, 703
V. சைரகோம்ஸ்கி, 476
N, டானுயேவ், 98, 137, 250
டிரெட்வெல், 274
A. L. டேவிடோவ், 634
நெப்பீரியன், 611, 612
நேர்ன்ஸ்ட், 454, 459, 466, 470, 474, 671, 673, 676
A. N. பாக், 487
A. பாப்கோ, 149, 571
ஃபாரடே, 666, 667, 668
L. பிஸாரஷவுஸ்க்கி, 297
பீர், 612, 613, 614, 615, 623, 624, 634, 635
பெர்க், 238
I. பையட்னிட்ஸ்கி, 149
மிஸேட்ஸ்க்காயா, 98
A. முஸாக்கின், 43
N. S. முஸ்டாஃபின், 591
மோர், 580, 582, 600
லாம்பர்ட், 612, 613, 614, 615, 623, 624, 634, 635
Y. லூர்யே, 702
T. லோவிட்ஸ், 130, 142
வோல்ஹார்டு, 569, 583
O. ஹான், 151, 152
J. ஹைரோவ்ஸ்கி, 704
V. ஸெர்க்காஸோவ், 476
V. ஸ்டெப்பின், 476
M. S. ஸ்வெட், 201
N. ஷிலோவ், 483, 486

பொருட் குறிப்பகராதி

அமில அளவியல், 273, 326
அமிலங்களை அளவிடல், 435
அமிலக் கரைசல், 416
அலிசரின் மஞ்சள், 350
அமோனிய உப்புகளிலுள்ள அமோனியாவை அளவிடல், 436
அமோனியம் தயோசயனேட்டு, 583
அன்ஹைட்ரோன், 246
அஸ்கரைட், 245
அணு எடை எண்கள், 716
அயனிமாற்று வண்ணப் படிவு முறை, 202

அஸோலிட்மின், 350
அணுவுச் சேர்மம் உண்டாதல், 121, 274
அணுவு அயனி, 121
அடர்வுகள் (கரைசலின்), 90, 311
,, ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் அளவிடல், 648
,, மோலார், 92
,, நார்மல், 92
சதவீத, 92, 312
அரை அலை மின்னழுத்தம், 705
அயோடைடுகளை அளவிடல், 587
அயோடின் கரைசல், 532
அயோடோ அளவியல், 274,522
அயோடின்கொண்டு அளவிட நிபந்தனைகள், 528
அயனி மாற்றிகள், 202
அயனித்திறன், 101
அயர்னை அளவிடல், 101
,, ,, தாதுவில், 520
,, உப்புக் கரைசலில், 642
அளவு உருளைகள், 284
அளவுக் குடுவைகள், 275
,, ,, அளவு திருத்தம் செய்தல், 286
அளவுப் பாத்திரங்களை அளவு திருத்தம் செய்தல், 284
அடிப்படை அளவறி கரைசல்கள், 290, 327
அடிப்படைப் பொருள்கள், 291
அளவறி பகுப்பாய்வு, 3
அயனிகளைப் பிரித்தல், 185
,, ரச எதிர்மின்முனையைப் பயன்படுத்தி, 697
அஸ்கரைட் (சோடா அஸ்பெஸ்டாஸ்), 245, 246
அளவறி மாதிரிப்பொருள், 292
அளவறி கரைசல்கள், 290, 431
,, அமோனியம் தயோசயனேட்டு, 583
,, போராக்ஸ், 416
,, காரச் சோடா, 433
,, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம், 416
,, அயோடின், 530
,, மெர்குரிக் நைட்ரேட், 590,
,, மெர்குரஸ் நைட்ரேட், 587
,, பர்மேங்கனேட், 493
,, பொட்டாசியம் புரோமேட், 548
,, பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்,520
,, பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோசயனைடு, 591, 592
,, சில்வர் நைட்ரேட்டு, 580
,, சோடியம், தயோசல்பேட்டு, 530, 531
,, நடைமுறையில் பயன்படும், 293
அளவுக் கலன்களில் நீராவி செலுத்தல், 55
ஆக்ஸிஜனேற்ற, இறக்க வினைகளின் சமநிலைமாறிலிகள்,460
ஆக்ஸாலிக் அமிலம், 434
ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தங்கள், 445
ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க முறைகள் (ஆக்ஸிஜனேற்ற அளவியல்), 274, 445
ஆக்ஸின், 197
ஆக்ஸிஜனிறக்கிகள், 523
ஆவியாக்குதல், 82
இறுத்தெடுத்தல், 160, 167
இறுத்தெடுத்த திரவம், 160

இடைத்திரை முறை, 633
இயோஸின், 578
இளக்கிகள், 183
இருமுறை சோதனையிடல், 60
ஈரியல்பு அயனிகள், 342
ஈரஉலர்த்தி, 15
உலர்த்தி அடுப்பு, 169
உட்புற அணைவுகள், 193
உப்பு விளைவு, 98
உப்புக் கொண்டு வெளி
யேற்றல், 136
உருக்குதல், 184
எஞ்சியதைத் தரம் பார்த்தல், 571
எதிர் அயனி மாற்றிகள், 202, 203
எரியோகுரோம்-கருப்பு, T, 598
எடையறி பகுப்பாய்வு, 5, 82
எல்லாவற்றையும் உள்ள
டக்கிய நிலைகாட்டி, 654
எடைகாணும் புட்டி, 14
எடைகாணும் புயூரெட், 281
எடைகள், 26
,, அளவு திருத்தம் செய்தல், 41
எஃகில் (அல்லது வார்ப் பிரும்பில்) உள்ள மாங் கனீஸை அளவிடல், 512
எளிதில் மின்பகாப் பொருள் களின் வலிவு அடுக்குக் குறிகள், 719
ஏறி, 17
ஐசோமெரிசம், 338
ஒன்றேடொன்று பொருந்தும் முறை, 29
ஒத்துப்பார்க்கும் கரைசல், 407
ஒத்த வடிவமைப்பு, 150
ஒளியியல் அடர்த்தி, 610
ஒளி நிற அளவு மானிகள், 636, 637
ஒளி நிற அளவியல், 608, 633
ஒளி அளவியல் முறைகள், 608
ஒளி வடிப்பான்கள், 627
கரைசல் வாயு மண்டலத்தி லிருந்து CO_2ஐ உறிஞ்சுதல், 426
கரைசலிலுள்ள காரத்தினள வைக் கணக்கிடல், 422
கணக்குமுறை, 1
,, அடர்வைக் கரைசலின் தர அளவில் குறித்து, 307
,, எடையறி பகுப்பாய்வு முடிவுகளை, 174
,, வெவ்வேறுமாதிரிகளைக் கொண்டு, 305
,, பிப்பெட்டு முறையில், 303
,, கரைசல்களைத் தயாரிப் பதற்கும் விளாவுவதற் கும் பயன்படும், 311
,, தரம் பார்க்கும் அளவீடுகளில், 303
,, பகுப்பாய்வின் இறுதி முடிவை, 71
கடத்துதிறனை அளந்து அளவறி முறை, 8
கடத்துதிறன் சார்ந்த தரம் பார்க்கும் முறை, 271
கரைசலிலுள்ள காப்பரையும் நிக்கலையும் பிரித்து அளவிடல், 693
கரைத்தல், 181
கண்ணாடிப் பாத்திரங்கள், 54
கரைதிறன்—
,, சோடியம் குளோரைடு கரைசலில் சில்வர் குளோரைடின், 97

கரைதிறன்—
,, நைட்ரிக் அமிலத்தில், $BaSO_4$-ன், 120, 121
,, மின்பகு பொருள்களின், 721
,, வீழ்படிவுகளின், 95
கரைப்பான் சூழ், 136
கலங்கல் கொண்டு அளவிடும் முறை, 607
கண்ணால் பார்க்கும் நிற அளவியல், 608
கழுவு குடுவை, 168
கழுவு திரவங்கள், 162
கடிகாரக் கண்ணாடி, 14
காற்று உராய்வதால் தணித்தல், 33
காரத்தை அளவிடுதல் (அமில அளவியல்), 273, 274, 326
கால்ஸிய அயனியை அளவறிதல், 84, 85
,, ,, கால்சியம் கார்பனேட்டில், 1
,, ,, மக்னீசியத்துடன், இருக்கும்பொழுது 255
கால்சியம் கார்பனேட்டிலுள்ள CO_2ஐ அளவிடல், 244
காப்பர் சல்பேட்டுக் கரைசலில் காப்பரை அளவிடல், 540
காய்ச்சி வடித்தல், 49
காஸியன் விதி, 84, 85
காகிதக்கூழ், 158
காப்புக் கூழ்மங்கள், 579
கால்பாகமாக்கல், 50
காம்பிளக்ஸோன்கள், 562, 595
கிராம் சமான எடை, 295
குறிப்பிட்ட அல்லது தேவையான அளவு பொருள், 294
குளோரைடுகளை அளவிடல், 586
குரோமேட்டோ அளவியல், 274
குரோமிக் கலவை, 54
குரோமோஜென் கருப்பு ஸ்பெஷல் E.T.OO, 597
குப்ஃபெரான், 199
குறைப்பான், 519
கே-லஸ்ஸக் முறை, 568
கொதிநீர்த் தொட்டி, 186, 187
சராசரி மாதிரிப் பொருள், 48
சரியீட்டு முறை, 622, 624
சலவை உப்பிலுள்ள கிளர்வுற்ற குளோரினை அளவிடல், 538
சகவீழ்படிதல், 138, 619
,, பரப்புக் கவர்ச்சி 147,
,, குறைத்தல், 154
,, ஒத்தவடிவமைப்பு, 150
,, உடன் கொண்டு செல்லும், 140
சமான நிலை, 269
,, காணும்முறைகள், 568
சகைடாச்னி முறை, 647
1, 2, 5, சல்ஃபா சாலிஸைலிக் அமிலம், 648
சல்ஃபூரிக் அமிலத்திலுள்ள சல்ஃபரை அளவிடல், 227
சாம்பலற்ற வடிதாள்கள், 157
சாலிஸைலிக் அமிலம், 648
சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கொண்டு அளவறிமுறை, 562
,, புரோமைடுகளைப் பரப்புக்கவர் நிலைகாட்டி வழி அளவிடல், 578
சிற்றளவு அறி பகுப்பாய்வு முறை, 9
சின்ங்கை அளவிடல், 591
சில மின்பகு பொருள்களின் அயனிப் பெருக்கங்கள், 721
சீரி அளவியல், 274

சுடுமண் தட்டு, 260
சுடும் கலை நுணுக்கம், 172
செய்முறையில் தன்மையறியப் பட்ட கரைசல்கள், 302
சோடியம் ஆர்ஸனேட்டுக் கரைசலிலுள்ள ஆர்ஸ னிக்கை அளவிடல், 542
சோதனைச் சாலை நோட்டுப் புத்தகம், 46
,, கலங்கள், 51
,, ,, உருக்கி வார்த்த படிகக்கல்லாலான, 52
,, ,, கண்ணாடி, 51
,, ,, பிளாட்டின, 53
,, ,, பீங்கான், 52
,, ,, வெள்ளி, 53
சோடியம் பாஸ்பேட்டிலுள்ள ஃபாஸ்பேட்டை அளவிடல், 254
சோடியம் நைட்ரோ பிரஸ் ஸைட், 590
சோடியம் ஸல்பைட்டை அளவிடல், 544
சோடியம் தயோசல்ஃபேட்டுக் கரைசல், 530
டாட்டாமெரிசம், 338
டிரிப்லான் B, 595
டை ஹைட்ரேட், 246
டைக்ரோமேட், 520
டைக்ளோரோ ஃபுளுரஸின், 580
டைமீத்தைல் கிளை ஆக்ஸைம், 194
டைஃபீனைல் அமீன், 517,
டைஃபீனைல் பென்ஸிடீன் ஊதா, 473
டைஃபீனைல் கார்பஸோன், 587
டைட்டேனியத்தை அளவிடல்—
,, எஃகில் உள்ள, 696
டைட்டேனியத்தை அளவிடல்
,, டைட்டேனியம் சல்ஃபேட்டிலுள்ள, 640
டைட்டனே அளவியல், 274
தராசை நிறுத்தி வைக்கும் முறை, 13
தராசு, 10
,, துல்லியம், 19, 22
,, பகுப்பாய்வு, 10
,, தணித்த, 32, 36
,, திட்பம், 19, 23
,, நிலைத்து நிற்கும் புள்ளி, 19
,, கையாளுவதற்குரிய விதிகள், 23
,, உணர்வு நுட்பம், 19, 22
நிலைப்பாடு, 19, 21
,, மாறுபட்ட நீளமுடைய புஜங்கள், 36
,, பூஜ்யப் புள்ளி, 19, 23
தயோசயனேட்டுக் கொண்டு புரோமைடை அளவிடல், 584–587
தளவிளைவு நீக்கிகள், 670, 671
தடுக்கிகள், 482
தவறுகள், 59
தளவிளைவு—
,, அடர்வு, 671
,, மின்வேதியியல், 670
,, மின்னழுத்தம், 670
தரம் பார்த்து அளவிடல், 433
தயோசயனேட்டை அள விடல், 584
தரம் பார்த்தல், 5, 267, 563
தரம் பார்த்தல் மோர் முறை யில், 569, 580
,, வோல்ஹார்டு முறை யில், 569

தரம் பார்த்தல் வண்ண அளவியல் முறையில், 621
,, கடத்துதிறனளந்து, 272
,, சமானநிலை, 269, 568
,, அடுக்கு, 351
,, மின்னழுத்தத்தை யளந்து, 478, 649
,, எஞ்சிய, 403
,, தெரிந்தெடுத்து, 520
,, வரிசை முறை, 405
,, ஈர் உப்பு மூலத் திறனுடைய அமிலங் களைக் கொண்டு, 389
,, பல உப்பு மூலத்திற னுடைய அமிலங்களைக் கொண்டு, 389
,, எளிதில் மின்பகு அமிலங்களால் எளிதில் மின்பகு காரங்களை, 355–356
,, தெளிந்தநிலைவரை, 577
,, எளிதில் மின்பகா அமிலங்களால் எளிதில் மின்பகு காரங்களை, 359
,, எளிதில் மின்பகு அமிலங்களால்எளிதில் மின்பகாக் காரங்களை, 359
,, ஒத்திட்டுப் பார்க்கும் கரைசலுடன், 407
,, நிலைகாட்டி இல்லாமல், 472
,, தரம்பார்க்கும் வரை கோடுகள், 352
,, திடீரென மாறும், 356
,, வீழ்படிவாக்கல் முறையில், 563
தரம் பார்க்கும் ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க, 465
தர அளவு, 303, 304
,, அளவிடும் பொருளின், 308
தராசின் பூஜ்யப் புள்ளி, 19, 25
தாங்கல் வினை, 377
தாங்கல் கரைசல், 377–381
தாங்கல் கலவை, 378
திரும்பப் படிகமாக்கல், 49, 159
திட்பம்—
,, பகுப்பாய்வின், 59
,, பகுப்பாய்வுத் தராசின், 22
,, கணக்கீடுகளின், 72
தூள் பூத்தல், 215
தைமால் நீலம், 651
தோராயமாகக் கணக்கிடுதல், 75
நடுநிலையாக்கல், 273, 326
நார்மாவிட்டி, 295
நிறம் பெருக்கிகள், 337
நிறம் தாங்கிகள், 336, 337
நிறம் தாங்கிக் கொள்கை, 337
நிற அளவீடு செய்யும் கருவிகள், 629
நிற அளவியல் பகுப்பாய்வு முறை, 7
,, ,, காப்பரை அளவிடல், 637
,, ,, அயர்னை அளவிடல், 642
நிற அளவு பார்த்துத் தரம் பார்த்தல், 624
நிற அளவியல், 603–660
நிற ஒப்பீடு செய்யும் கருவி, 628, 652
நிலைகாட்டி அடுக்கு, 345
நிலைகாட்டியின் எல்லை, 343, 346
நிலைகாட்டிகள், 271
,, பரப்புக்கவர், 574

நிலைகாட்டிகள் மேலீட்டாகத் தோன்றும் பிரிகை மாறிலி, 345
,, நிறம் pH மாற்றத்தைப்பொறுத்து மாறுவது, 346
,, வெளிப்புற, 517
,, உட்புற, 517
,, கலவை, 408
,, நடுநிலையாக்கல் முறை, 326
,, ஒரு நிற, 335
,, ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க முறைகள், 472
,, ரெட்-ஆக்ஸ், 473
,, தேர்ந்தெடுப்பது, 334
,, கொள்கை, 334
,, ,, நிறந்தாங்கி, 336
,, ,, அயனி, 335
,, ,, அயனி-நிறந்தாங்கி, 341
,, இருநிற, 335
,, ,, pH அளவிடலுக்குப் பயன்படும், 651
,, எல்லாவற்றையும் உள்ளடக்கிய, 654, 655
நிலையற்ற மாறிலி, 123, 605
நிக்கலை அளவிடல், 258, 693
நிறுக்கக்கூடிய வகை, 86, 220
நிறுக்கும் முறைகள், 25, 29
,, ,, ஒன்றோடொன்று பொருந்தும், 29
,, ,, D. மெண்டலீவின், 39
,, ,, இரட்டை எடை காணும், 38
,, ,, ஈடு செய்யும், 39
,, ,, ஊசலாடும், 30, 33
நீரற்ற மக்னீஸியம் பெர் குளோரேட், 246
நீர்த்தல்முறை, 622
நீக்கல் எண், 610
நீரின் வன்மைத் தன்மை—
,, ,, கார்பனேட்டில், 428
,, ,, குறைதல், 428
,, ,, வன்மை அளவுப்படி, 428
,, ,, அளத்தல், 326, 427
,, ,, அணுவுச் சேர்மம் கொண்டு, 594
,, ,, நிலை, 428
,, ,, தாற்காலிக, 428
,, ,, மொத்த, 428
நீராற் பகுத்தல், 331
நீரின் அயனிப் பெருக்கம், 328
நீர் அமைப்புச் சார்ந்த, 214
,, படிகங்களின் உள் ளமைந்த, 214
,, கார்பன் டை ஆக்ஸைடு விலக்கிய 302
,, உறிஞ்சியதை அளவிடல், 218
,, அயனிப்பெருக்கம், 328
,, வேதி வாய்பாடு சார்ந்த, 214
நீர்த்தொட்டி, 186
நீருள்ள படிகங்கள், 214
நுண்ணளவு முறை, 10
நெஃபிலாமீட்டர் கொண்டு பகுப்பாய்வு, 7,9
,, முறை, 607
நேர் அயனி மாற்றிகள், 202
நேர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு, 454
நைட்ரேட்டுகள், 499
α நைட்ரோஸோ β-நாஃப்த்தால், 192
பரப்புக் கவர்ச்சி, 142
,, பரிமாற்ற, 165
,, உட்புறக் கவர்தல், 148
,, தரம் பார்த்தல், 578

பரப்புக் கவர்ச்சி முதற்படி, 145
,, துணைப்படி, 145
,, சமநிலை, 143
படிகாரத்தில் அலுமினியத்தை அளவிடல், 236
பகுப்பாய்வுத் தராசு, 10
பகுப்பாய்வு அல்லது மாற்றிவிடும் காரணி, 176
படிகங்கள், 128, 129
,, கலவை (கூட்டு), 49, 150
,, கரு, 127, 128
பகிர்ந்து நிற்கும் விகிதம், 620
பங்கீட்டுக் குணகம், 152
பகுப்பாய்வு முறைகள், 4
,, ,, நிறங்களை ஒத்துப் பார்த்து, 621
,, ,, அணைவுச் சேர்மங்களைக் கொண்டு, 273
,, ,, காய்ச்சி வடித்து, 437
,, ,, சம அளவு கலங்கல் கொண்டு, 569
,, ,, சுவடு அறி அணுக்கள் கொண்டு, 8
,, ,, வீழ்படிவாக்கல் முறை கொண்டு, 273, 561
,, ,, தனித்தனி மாதிரி கொண்டு, 295
,, ,, அளவறி வரிசை முறை கொண்டு, 625
பண்பறி பகுப்பாய்வு, 3
படிகக்கல் கண்ணாடி, 52
பதங்கமாதல், 49
பருமனை அளத்தல், 275
பருமனறி பகுப்பாய்வு, 6, 267
,, ,, முறைகளை வகைப்படுத்தல், 273
பழுக்க வைத்தல், 133, 134
பாத்திரங்களின் சுத்தம், 53
ஃபாரடே எண், 667
,, விதிகள், 666
பாரா நைட்ரோ ஃபீனால், 338
ஃபாஸ்பாரிக் நீரிலி, 246
பாத்திரங்கள், 51
பிரிகை மின்னழுத்தம், 669–673
பிரிகை மாறிலிகள், 719, 720
பிழைகள்—
,, அளவறி பகுப்பாய்வு முறைகளில் காணும், 56
,, சார்பற்ற, 61
,, அமில, 383
,, கார, 385
,, ஒன்றுக்கொன்று சரி ஈடாதல், 64
,, கையாளப்படும் வேதிப் பொருள்கள், மற்றும் ஆய்வுக் கருவிகள் ஆகியவற்றால் விளையும், 57
,, துளியால், 301
,, பகுப்பாய்வு முடிவுகளின்மேல் விளையும், விளைகள், 62
,, ஹைட்ரஜன், 382
,, ஹைட்ராக்ஸில், 383
,, நிலைகாட்டி, 333
,, தனிப்பட்டவரின், 57
,, முறையில், 56
செயல்முறை சார்ந்த, 57
,, புரோட்டின், 404
,, உளஇயல்பு தொடர்பான, 58
,, தொடர்ச்சியற்ற, 58
,, சார்புள்ள, 61
,, உப்பு, 404
,, முறையான, 56
ஃபிக்ஸனுல் விளைப்பொருள், 293
ஃபினால்ப்தலீன், 342, 349, 350
பிப்பெட்டுகள், 281

பிப்பெட்டுகள் அளவு திருத்தம் செய்தல், 287
,, சொட்டும், 283
,, முறை, 294, 303
பிளாட்டினக் கலங்கள், 53
பீங்கான் கலங்கள், 52
புரோமெட்டோ அளவியல், 274, 546–550
புரோமைடுகளை அளவிடல், 587
புரோமோஃபீனல் புளு, 350
புரோமோ தைமால் புளு, 350
புயூரெட், 58, 275
,, அளவு திருத்தம் செய்தல், 288
ஃபுளூரஸின், 579
புனல் 159
ஃபெர்ரஸ் அயர்னை அளவிடல், 499
ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலில் உள்ள அயர்னை அளவிடல், 233, 499
,, தாதுவில், 520
,, உப்புக் கரைசலில், 642
பெர்மாங்கனேட்டு, 493
பெர்மாங்கனி அளவியல், 274, 493
பேதி உப்பிலுள்ள ஆன்டிமொனியை அளவிடல், 548
பேரியத்தை அளவிடல், 220
பேரியம் குளோரைடிலுள்ள குளோரினை அளவிடல். 228
பேரளவு பகுப்பாய்வு முறை, 10
பொட்டாசியம் டைக்ரோமேட்டிலுள்ள குரோமியத்தை அளவிடல், 505
பொலரோகிராம், 704
,, வரைகோடு, 704
பொட்டாசியம் புரோமேட்டுக் கரைசல், 549
பொட்டாசியம் டைக்ரோமேட்டு கரைசல், 520
,, ஃபெர்ரோஸயனேடு, 591, 592
பொருளுடைய எண், 73
போராக்ஸ் கரைசல், 416–420
பௌதிகப் பகுப்பாய்வு முறைகள். 9
பௌதிக வேதியியல் பகுப்பாய்வு முறைகள், 9
மக்னீஸியா கலவை, 255
மக்னீஸிய உலோகக் கலவையிலுள்ள காப்பரை அளவிடல், 703
மக்னீஸியம் அளவிடல், 549
,, சல்பேட்டிலுள்ள, 248
,, கால்ஸியத்துடன் கலந்திருக்கும் பொழுது, 255
மறைத்துவிடுதல், 89. 121
மாற்றும் காரணி, 176
மாதிரி, 11
,, எடுத்தல், 49, 178
மாவுக் கரைசல், 534
மின் எடையறிமுறை பகுப்பாய்வுக் கருவி, 688
மின் அடர்த்தி. 670, 682, 683
மின்னோட்ட, மின்னழுத்த வரைகோடு, 704, 705
மின் வேதியியல் பகுப்பாய்வு முறை, 661
மின்முனை காலமல், 477
,, உட்புற மின்பகுப்புக்கு, 699
,, ரச, 682
,, கம்பிவலை, 683
,, பிளாட்டின, 662
,, நியம ஹைட்ரஜன், 448, 449
மின் எடையறி பகுப்பாய்வு முறை, 8, 661, 686

மின் எடையறி பகுப்பாய்வு முறை முடுக்கிவிடப் பட்ட, 685
மின்பகுப்பு, 661
,, முடுக்கிவிடப்பட்ட,682
,, மின் அடர்வு, 671
,, உட்புற, 699
,, ,, இடைத்திரை, 701
,, விதிகள், 666
,, ரச மின்முனை கொண்டு, 682
மின் பருமனறி பகுப்பாய்வு முறை, 8, 271, 272
மின்சுமை மாய்நிலை, 575
மில்லிகிராம் சமான எடைகள், 30
மில்லிலிட்டர் (மி.லி.), 275
மில்லி மைக்ரான், 127
மிகை மின்னழுத்தம், 674, 675
மின்னழுத்தமானி முறை, 8
மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம் பார்த்தல், 478, 648
மீத்தைல் ஆரஞ்சு, 342, 350
மீத்தைல் ரெட், 348, 350
முனைவாக்கும் கருவி முறை, 8
முனைவாக்கப் பதிவு அலை, 705, 706
முதல்நிலைத் துகள்கள், 127
மூசைகள், 160
,, பொக்குப் பளிங்கு, 160, 161
,, கூச், 161
,, மாறா எடை வரும் வரை சூடாக்கல், 169, 171
,, பிளாட்டின, 53, 169
,, பீங்கான், 52, 169
மூசை உலை, 171
மூசைக்குறடு, 170
மூட்ட வெப்பநிலை, 171
மெர்க்குரிக் நைட்ரேட்டு, 590
மெர்க்குரிக் உப்புக்கொண்டு அளவிடல், 562, 590
மெர்க்குரஸ் ,, 562, 587
மெர்க்குரஸ் நைட்ரேட் உப்பு, 587
மோலார் நீக்க எண், 610
மோர்முறை, 569
மோலார் எண், 311
மோல், 92
ரசக் கலவைகள், 518
லிட்மஸ், 335, 342, 349
லிட்டர், 275
வண்ணப்படிவுப் பிரிகைமுறை 10, 201
,, ,, பிரித்தல், 201
வடித்திறக்குதல் (பிரித்தெடுத்தல்), 200, 619, 620
வடிகட்டுதல், 157
,, பொக்குப் பளிங்கு மூசை வழியாக, 160
வரம்பு மின்னோட்டம், 705
வாயுக்களைப் பகுப்பாய்வு செய்தல், 7
வினைவலிவு, 98
வினை வலிவு எண், 99
வினைவேக மாற்றிகள், 482
விரவல் மின்னோட்டம், 705
வினைகாட்டி அடுக்கு, 345
விதிகள்—
,, கரைசல்களில் ஒளி உட்கவர்தலைநிர்ணயிக்கும், 609
,, பங்கீட்டு, 152
,, மின்பகுப்பு, 666
,, விதிகள் ஃபாரடே, 666
,, காஸ்பியன், 64
,, லாம்பர்ட்-பீர் 610, 613
,, ஓமின், 683

வினைகள்—
,, சுய வேகமாற்றி, 484
,, பிணைத்து விடப்பட்ட, 486
,, தூண்டுதல், 486
,, ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க, 460
,, தரம் பார்க்கும் வினைகளில் பக்க, 485
வீழ்படிவு மீண்டும் சூழ்ம நிலையடைதல், 165
வீழ்படிவாதலுக்குப் பின் விளைவு, 154
வீழ்படிவாகும் வகை, 84
வீழ்படிவுகள், 84
,, படிக உருவற்ற, 126
,, படிக உருவுள்ளதாகத் தோன்றும், 128, 129
,, படிக உருவுள்ள, 128
,, உலர்த்தலும் சுடுதலும், 168
வீழ்படிவாக்கல், 82, 83
,, ஏற்ற சூழ்நிலைகள், 130
,, தொடுநிலை, 701
வீழ்படிவதால் முற்றுப்பெற அணைவுச் சேர்மம் உண்டாவதால் ஏற்படும் விளைவு, 121
,, தேவைக்கு அதிகமாக வீழ்படிவாக்கியைச் சேர்த்தல், 94
,, ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வால், 109
வெப்ப நிலையால், 107
வீழ்படிவாதல்—அரிதிற்கரையும் உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளை, 109
,, அரிதிற்கரையும் உப்புகளை, 111
,, நடை முறையில் முற்றிலும், 91
,, உடன் கொண்டு செல்லும் பொருள்கள் துணைகொண்டு, 619
வீழ்படிவுகளைக் கழுவுதல், 162
,, முடிவுநிலை சோதித்தல், 167
வெற்றுச் சோதனை, 71
வெனேடியத்தை அளவிடல், 274
வேதியியல் பகுப்பாய்வு முறை, 9
வோல்ஹார்டு முறை, 569
ஹேலைடுகளை அளவிடல், 584,
,, ,, தயோசயனேட்டுக் கொண்டு, 584
,, ,, பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைகாட்டிகளைக் கொண்டு, 586
ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசல், 416
ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வு அளவியல், 329, 330, 648
ஹைட்ரஜன் பெர்ஆக்சைடை அளவிடல், 499
ஹைட்ராக்ஸில் அடுக்குக் குறி, 329
ஹைட்ராக்ஸி குவினோலின், 198, 199